

(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
2013 年 11 月 21 日(21.11.2013)



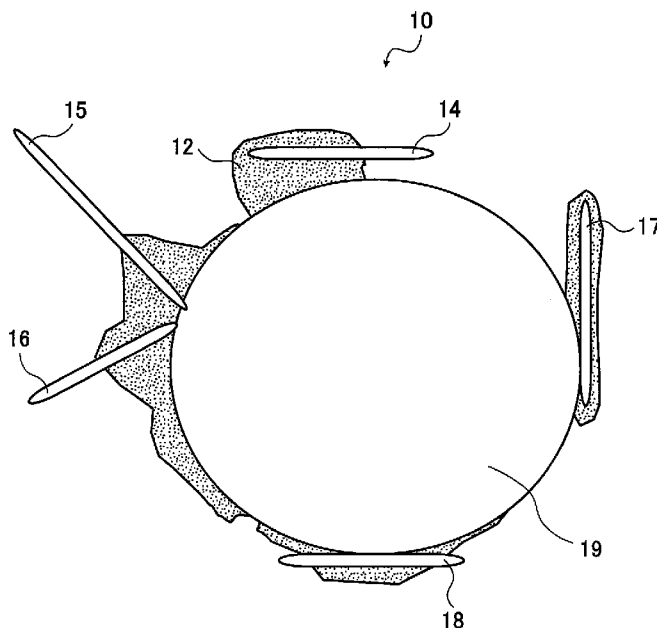
(10) 国際公開番号

WO 2013/171985 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/JP2013/002773
- (22) 国際出願日: 2013 年 4 月 24 日(24.04.2013)
- (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 2012-110767 2012 年 5 月 14 日(14.05.2012) JP
特願 2013-021556 2013 年 2 月 6 日(06.02.2013) JP
- (71) 出願人: J F E ケミカル株式会社(JFE CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1110051 東京都台東区蔵前二丁目 1 7 番 4 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 美野 裕香里(MINO, Yukari); 〒1110051 東京都台東区蔵前二丁目 1 7 番 4 号 J F E ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 江口 邦彦(EGUCHI, Kunihiko); 〒1110051 東京都台東区蔵前二丁目 1 7 番 4 号 J F E ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 熊坂 晃, 外(KUMASAKA, Akira et al.); 〒1030027 東京都中央区日本橋二丁目 1 番 1 0 号柳屋ビルディング7階 J F E テクノリサーチ株式会社知的財産事業部内 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, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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, 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: COMPOSITE GRAPHITE MATERIAL, METHOD FOR PRODUCING SAME, NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERIES, NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERIES, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 複合黒鉛質材料及びその製造方法、リチウムイオン二次電池用負極材料、リチウムイオン二次電池用負極並びにリチウムイオン二次電池



(57) Abstract: A composite graphite material which is configured of an adhesive (A) that is formed of a carbon material and/or a graphite material having low crystallinity, a flake graphite material (B) and a spheroidized or generally spheroidized graphite material (C), and which is characterized in that: at least a part of the flake graphite material (B) is adhered to the graphite material (C) in the form of projections, with the adhesive (A) being therebetween; the content of the adhesive (A) is 0.1-20% by mass; the content of the flake graphite material (B) is 0.05% by mass or more but less than 30% by mass; the content of the graphite material (C) is 99.8-50% by mass; and the composite graphite material has no fractured surface. A method for producing the composite graphite material; a negative electrode material for lithium ion secondary batteries, which uses the composite graphite material; and a lithium ion secondary battery.

(57) 要約:

[続葉有]



炭素質材料および／または結晶性が低い黒鉛質材料からなる付着剤A、鱗片状黒鉛材料B、ならびに球状化または略球状化された黒鉛質材料Cから構成される複合黒鉛質材料であって、前記鱗片状黒鉛材料Bの少なくとも一部が前記付着剤Aを介して前記黒鉛質材料Cに突起状に付着し、前記付着剤Aの含有量が0.1～20質量%、前記鱗片状黒鉛材料Bの含有量が0.05質量%以上30質量%未満、前記黒鉛質材料Cの含有量が99.8～50質量%であり、かつ、破碎面を有しないこと特徴とする複合黒鉛質材料及びその製造方法、これを用いるリチウムイオン二次電池用負極材料並びにリチウムイオン二次電池。

明 細 書

発明の名称：

複合黒鉛質材料及びその製造方法、リチウムイオン二次電池用負極材料、
リチウムイオン二次電池用負極並びにリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、複合黒鉛質材料、それを用いたリチウムイオン二次電池用負極材料、ならびにそれを用いたリチウムイオン二次電池に関し、特に急速充放電特性およびサイクル特性に優れるリチウムイオン二次電池用負極材料、ならびにリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子機器の小型化あるいは高性能化に伴い、電池の高エネルギー密度化に対する要望はますます高まっている。特に、リチウムイオン二次電池は、他の二次電池に比べて高電圧化が可能であり、エネルギー密度を高められるため (owing to their high energy density and high voltage) 注目されている。リチウムイオン二次電池は、負極、正極および非水電解質を主たる構成要素とする。非水電解質 (nonaqueous electrolyte) から生じるリチウムイオンは放電過程および充電過程で負極と正極との間を移動し、二次電池となる。通常、上記のリチウムイオン二次電池の負極材料には炭素材料が使用される。このような炭素材料として、特に、充放電特性に優れ、高い放電容量と電位平坦性 (flatness of the electric potential) とを示す黒鉛 (特許文献 1 など) が有望視されている。

負極材料として使用される黒鉛 (黒鉛質粒子) としては、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛粒子、さらにはタール、ピッチを原料としたメソフェーズピッチやメソフェーズ小球体を熱処理して得られるバルクメソフェーズ黒鉛質粒子やメソフェーズ小球体黒鉛質粒子、粒子状や繊維状のメソフェーズピッチを酸化不融化 (oxidation treatment) した後に熱処理して得られるメソフェーズ黒鉛質粒子やメソフェーズ黒鉛質繊維、天然黒鉛や人造黒鉛をタール

、ピッチなどで被覆した後に熱処理して得られる複合黒鉛質粒子などが挙げられる。

さらに、急速充放電特性やサイクル特性の向上を目的として、上記黒鉛質粒子に導電助材を配合、複合することが検討されている。例えば、球状粒子よりなる黒鉛材料と炭素繊維とからなる複合炭素材（特許文献2）、粒状黒鉛と石油ピッチ、鱗片状黒鉛を混合し造粒して複合化した負極材料（特許文献3）、粒状黒鉛の表面に鱗片状黒鉛を付着させ粉砕して得られる負極材料（特許文献4）が挙げられる。

[0003] 前記従来のリチウムイオン二次電池用負極材料は、リチウムイオン二次電池の放電容量や初期充放電効率を大きく劣化させることなく、急速充放電特性やサイクル特性をそれなりに向上させることができるが、下記のような課題も有している。

特許文献2に記載された、黒鉛質粒子に気相成長炭素繊維を混合、または球状黒鉛もしくは鱗片状黒鉛に繊維状黒鉛を混合しただけの負極材料の場合、黒鉛化した気相成長炭素繊維自体の放電容量や初期充放電効率が、母体のメソフェーズ黒鉛よりも低いため、負極材料としての放電容量や初期充放電効率が低下する問題がある。また気相成長炭素繊維が母体のメソフェーズ黒鉛と接触する機会が少なく、導電性の向上に寄与しないものが多い。その結果、急速充放電特性やサイクル特性の改良効果が不十分である。さらに、気相成長炭素繊維は比較的高価であり、3～20質量%という多量の混合を必要とすることから、コストアップの問題もある。加えて、負極を製造する場合、一般に、負極材料、溶媒、結合剤を混合して負極合剤ペーストを調製し、これを集電体に塗布する方法が採られるが、気相成長炭素繊維の混合量が多いため、負極合剤ペーストの粘度が不安定になるなどの問題もある。

特許文献3に記載された、粒状黒鉛と石油ピッチ、鱗片状黒鉛を混合し造粒した負極材料の場合、混合した鱗片状黒鉛が40質量%と多量のため、隣接する粒子との接触点を形成する以外の余剰分が電極内で配向し、急速充放電及びサイクル特性が劣化するといった問題がある。また、負極合剤ペース

ト粘度の不安定化、電極の圧縮不足といった問題もある。

特許文献4に記載された、粒状黒鉛の表面に鱗片状黒鉛を付着させた負極材料の場合、粉碎工程を必須とするため、反応活性面が露出し電解液と過剰に反応し、初期充放電時効率の低下や反応時のガス発生による発熱、膨れといった問題がある。また、粉碎により黒鉛表面に付着した鱗片状黒鉛が脱落し、サイクル特性改良効果が充分ではないといった問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特公昭62-23433号公報

特許文献2：特開平4-237971号公報

特許文献3：特開2001-148241号公報

特許文献4：特開2004-127723号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、上記のような状況に鑑みてなされたものであり、リチウムイオン二次電池用負極材料として、高い放電容量 (discharge capacity) および高い初期充放電効率 (charge-discharge efficiency) が得られ、さらに優れた急速充放電特性および優れたサイクル特性が得られ、加えて、工業的観点からも簡便かつ安価に製造することが可能な負極材料を提供することを目的とする。また、そのような負極材料を用いてなるリチウムイオン二次電池を提供することが目的である。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の複合黒鉛質材料は、

炭素質材料および／または結晶性が低い黒鉛質材料からなる付着剤A、

鱗片状黒鉛材料B、ならびに、球状化または略球状化された黒鉛質材料Cから構成される複合黒鉛質材料であって、

前記鱗片状黒鉛材料Bの少なくとも一部が前記付着剤Aを介して前記黒鉛

質材料Cに突起状に付着し、

前記付着剤A、前記鱗片状黒鉛材料B、前記黒鉛質材料Cの全量に対し、

前記付着剤Aの含有量が0.1～20質量%、

前記鱗片状黒鉛材料Bの含有量が0.05質量%以上30質量%未満、

前記黒鉛質材料Cの含有量が99.8～50質量%であり、

かつ、破碎（破断）面を有しないこと特徴とするものである。

本発明の複合黒鉛質材料において、複合黒鉛質材料を形成する、鱗片状黒鉛材料Bおよび／または黒鉛質材料Cを粉碎（破断）面を有さないものとすることができる。

また、本発明の複合黒鉛質材料は、前記鱗片状黒鉛材料Bの平均粒径が前記黒鉛質材料Cの平均粒径の1%以上80%未満であり、前記鱗片状黒鉛材料Bのアスペクト比が2.9以上であることが好ましい。

本発明の複合黒鉛質材料は、前記鱗片状黒鉛材料Bおよび／または前記黒鉛質材料Cを前記付着剤Aで処理する混合処理工程の後に、粉碎工程を有さない製造方法によって製造されることが好ましい。

本発明の複合黒鉛質材料は、リチウムイオン二次電池用負極に用いることができる。

本発明は、前記いずれか一つの複合黒鉛質材料を用いたリチウムイオン二次電池用負極材料である。

本発明は、前記のリチウムイオン二次電池用負極材料を用いたリチウムイオン二次電池である。

本発明は、炭素質材料および／または結晶性が低い黒鉛質材料からなる付着剤A、又は、前記付着剤Aの前駆体、

鱗片状黒鉛材料Bならびに

球状化または略球状化された黒鉛質材料Cを混合して混合物を得る混合工程と、

前記混合工程で得られた混合物を700～3300℃で熱処理して、本発明の複合黒鉛質材料を得る熱処理工程とを有する複合黒鉛質材料の製造方法

である。

本発明は、炭素質材料および／または結晶性が低い黒鉛質材料からなる付着剤 A、又は、前記付着剤 A の前駆体、

鱗片状黒鉛材料 B ならびに

球状化または略球状化された黒鉛質材料 C を混合して混合物を得る混合工程と、

前記混合工程で得られた混合物をメカノケミカル処理するメカノケミカル処理工程と、

前記メカノケミカル処理工程で得られたメカノケミカル処理品を 700～3300℃で熱処理して、本発明の複合黒鉛質材料を得る熱処理工程とを有する複合黒鉛質材料の製造方法である。

発明の効果

[0007] 本発明の複合黒鉛質材料（複合型黒鉛質材料）を負極材料として用いてなるリチウムイオン二次電池は、高い急速充電率、急速放電率を有し、初期充放電効率およびサイクル特性にも優れ、かつ放電容量にも優れるばかりでなく、複合黒鉛質材料自体の製造コストも低い。そのため、本発明の複合黒鉛質材料を用いてなるリチウムイオン二次電池は、近年の電池の高エネルギー密度化に対する要望を満たし、搭載する機器の小型化および高性能化に有効である。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は本発明の複合黒鉛質材料の一例を模式的に表した断面図である。

[図2]図2は実施例において充放電試験に用いるためのボタン型評価電池の構造を示す模式断面図である。

[図3]図3は、本願実施例1において得られた複合黒鉛質材料の外観をSEM（走査型電子顕微鏡）によって撮影した写真である。

[図4]図4は、本願実施例7において得られた複合黒鉛質材料の外観をSEM（走査型電子顕微鏡）によって撮影した写真である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明をより具体的に説明する。

リチウムイオン二次電池は、通常、非水電解質、負極および正極を主たる電池構成要素とし、これら要素が、例えば、電池缶内に封入されている。負極および正極はそれぞれリチウムイオンの担持体として作用する。充電時にはリチウムイオンが負極中に吸蔵され、放電時には負極からリチウムイオンが離脱する電池機構としている。

本発明の二次電池は、負極材料として本発明の複合黒鉛質材料を用いること以外、特に限定されず、非水電解質、正極、セパレータなどのほかの電池構成要素については一般的な二次電池の要素に準じる。

[0010] [付着剤 A]

本発明の複合黒鉛質材料に使用される付着剤 A は、炭素質材料および／または結晶性の低い黒鉛質材料からなる。つまり、付着剤 A は、炭素質材料および／または結晶性の低い黒鉛質材料を含む。

炭素質材料および／または結晶性の低い黒鉛質材料からなる付着剤 A は、黒鉛質材料 C と鱗片状黒鉛材料 B を付着させるために使用されるものである。該付着剤 A は、導電性を有するものであることが好ましい。

[0011] ここで、炭素質材料および／または結晶性の低い黒鉛質材料とは、付着剤 A の方が本発明の複合黒鉛質材料に使用される黒鉛質材料 C に対して結晶性が相対的に低い材料であることを意味する。

具体的には付着剤 A の X 線回折における平均格子面間隔 d_{002} (単位 nm) が黒鉛質材料 C の d_{002} と比較して大なる場合を言う。

付着剤 A の d_{002} の好ましい範囲は、より高い放電容量およびより高い初期充放電効率が得られ、さらにより優れた急速充放電特性および優れたサイクル特性が得られるという観点から、 $0.3358 \sim 0.3500$ nm であり、さらに好ましくは $0.3358 \sim 0.3400$ nm である。 0.3358 nm 未満の場合には、結晶性が高すぎるため、付着剤 A に反応活性面が露出し電解液と過剰に反応して、初期充放電時効率の低下や反応時のガス発生による発熱、膨れといった問題を生じることがある。 0.3500 nm 超の場

合には、付着剤 A 自体の初期充放電効率の低さが現れ、最終的に得られる複合黒鉛質材料の初期充放電効率の低下を招くことがある。

炭素質材料および／または結晶性の低い黒鉛質材料からなる付着剤 A を使用することにより、初期充放電効率が向上する。

[0012] 前記付着剤 A の含有量は、付着剤 A、鱗片状黒鉛材料 B、前記黒鉛質材料 C の全量に対し、0.1～20 質量%であり、より高い放電容量およびより高い初期充放電効率を得られ、さらにより優れた急速充放電特性および優れたサイクル特性が得られるという観点から、好ましくは0.2～15 質量%、さらに好ましくは0.5～5 質量%であることが望ましい。付着剤 A が0.1%未満では隣接する粒子との結着が不足し、20 質量%を超える量では鱗片状黒鉛材料 B の隣接粒子との接点形成を阻害するためである。

[0013] 本発明で用いられる付着剤 A の前駆体としては、炭素質材料および／または結晶性の低い黒鉛質材料が得られるものであれば、いかなるものでもよいが、タールピッチ類および／または熱硬化性樹脂が好ましい。具体的には、石油系または石炭系のタールピッチ類、例えば、コールタール、タール軽油、タール中油、タール重油、ナフタリン油、アントラセン油、コールタールピッチ、ピッチ油、メソフェーズピッチ、酸素架橋石油ピッチ、ヘビーオイルや、熱硬化性樹脂、例えば、フェノール樹脂、フラン樹脂が挙げられる。特にタールピッチ類は得られる複合黒鉛質材料（負極材料）の放電容量の低下を少なくできるので好ましい。これら前駆体を700～3300℃で熱処理することにより、前述の炭素質材料および／または結晶性の低い黒鉛質材料を得ることができる。該熱処理は、段階的に数回に分けて複数回行ってもよく、触媒の存在下に行ってもよい。また、酸化性または非酸化性の雰囲気の内いずれで行ってもよい。

付着剤 A はそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0014] [鱗片状黒鉛材料 B]

本発明の複合黒鉛質材料で用いられる鱗片状黒鉛材料 B は、形状が鱗片状

である黒鉛である。鱗片状黒鉛材料Bは例えば、鱗片状、板状、タブレット状のいずれであってもよく、人造黒鉛もしくは天然黒鉛であってもよく、複数個が積層した状態であってもよい。なかでも、単一粒子として分散している状態が好ましい。鱗片形状の途中で屈曲した状態や、粒子端部が丸められた状態であってもよい。

鱗片状黒鉛材料Bが鱗片形状の途中で例えば、L字型に屈曲したものである場合、L字型を形成する1つの面が黒鉛質材料Cに接し、L字型を形成するもう1つの面が黒鉛質材料Cの表面から突起状に突き出している状態となることができる。

鱗片状黒鉛材料Bが単一粒子として分散しており、且つ鱗片の途中で屈曲した状態であれば、隣接する粒子との接点をより多く形成することから、より優れたサイクル特性が得られる。このような状態の鱗片状黒鉛材料Bは嵩高く、Tap密度が低い。具体的には、鱗片状黒鉛材料BのTap密度は、 $0.1 \sim 0.9 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましい。なおTap密度とは、粉体を定められた容器に詰め1000回タップ（振動）し、より充填させた状態で測定する嵩密度のことである。

前記鱗片状黒鉛材料Bのd₀₀₂の好ましい範囲は、より高い放電容量およびより高い初期充放電効率が得られ、さらにより優れた急速充放電特性および優れたサイクル特性が得られるという観点から、 0.3380 nm 以下であり、さらに 0.3360 nm 以下であることが好ましい。

鱗片状黒鉛材料Bの平均粒径は、より高い放電容量およびより高い初期充放電効率が得られ、さらにより優れた急速充放電特性および優れたサイクル特性が得られるという観点から、前記黒鉛質材料Cの平均粒径の1～85%であればよく、1%以上80%未満であるのが好ましく、15%以上50%未満であることが特に好ましい。鱗片状黒鉛材料Bの平均粒径が黒鉛質材料Cの1%未満の場合、比表面積の増加による初回充放電効率が低下するほか、黒鉛質材料Cに付着した鱗片状黒鉛材料Bと隣接する黒鉛質材料Cおよび／または鱗片状黒鉛材料Bとの接点形成が不十分となり急速充放電およびサ

イクル特性の改良効果が小さくなる。鱗片状黒鉛材料Bの平均粒径が黒鉛質材料Cの85%を超える場合、接点数が減少し、導電性向上効果が小さくなる。尚、平均粒子径はレーザー回折式粒度分布系により測定した。

[0015] 鱗片状黒鉛材料Bの平均アスペクト比は、より高い放電容量およびより高い初期充放電効率を得られ、さらにより優れた急速充放電特性および優れたサイクル特性が得られるという観点から、2.9以上であることが好ましい。アスペクト比が大きく厚みが薄いものであるほど、最終的に得られる複合黒鉛質粒子とした場合に、他の負極活物質と均等に接触し、負極の導電性を十分に高めることができ、急速充電性やサイクル特性が向上する。平均アスペクト比が2.9未満の場合には、最終的に得られる複合黒鉛質粒子とした場合に、活物質層を高密度にするために高い圧力を必要とし、集電体である銅箔の変形、伸び、破断といった問題を生じることがある。また、アスペクト比とは、鱗片状黒鉛材料Bの1粒子の長軸長の短軸長に対する比を意味する。ここで、長軸長は測定対象の粒子の最も長い径を意味し、短軸長は測定対象の粒子の長軸に直交する短い径を意味する。また、平均アスペクト比は、走査型電子顕微鏡によって100個の鱗片状黒鉛材料Bを観察して測定した各粒子のアスペクト比の単純平均値である。ここで、走査型電子顕微鏡で観察する際の倍率は、測定対象粒子の形状を確認できる倍率とする。

[0016] 鱗片状黒鉛材料Bの量は、より高い放電容量およびより高い初期充放電効率を得られ、さらにより優れた急速充放電特性および優れたサイクル特性が得られるという観点から、付着剤A、鱗片状黒鉛材料B、前記黒鉛質材料Cの全量に対し0.05質量%以上30質量%未満であり、0.5～12質量%が好ましく、0.5質量%から10質量%未満であるのが特に好ましい。割合が少なすぎると、隣接する粒子との接点を形成できず、急速充放電効率およびサイクル特性の向上効果が小さくなる。一方で、過剰に存在すると比表面積の増加により初回充放電効率が低下する。

鱗片状黒鉛材料Bはそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

また、鱗片状黒鉛材料Bと、鱗片状黒鉛材料Bとは異なる微小黒鉛粒子とを組み合わせて使用することができる。この微小黒鉛粒子は、球状、略球状、鱗片状、板状、タブレット状など何れの形状であてもよく、人造黒鉛もしくは天然黒鉛であってもよい。その平均粒子径は鱗片状黒鉛材料Bの平均粒子径よりも小さいことが好ましい。

[0017] 〔黒鉛質材料C〕

黒鉛質材料Cは、形状が球状または略球状であり、材質が黒鉛質のものであれば特に制限されない。

黒鉛質材料Cとしては、例えば、鱗片状黒鉛を加工することによって製造されるもの、扁平状、鱗片状の天然黒鉛を湾曲させたり、折畳んで略式球状化したりしたもの、後述の複合黒鉛質材料が挙げられる。黒鉛質材料Cの粒子内において、複数の黒鉛がランダムに配置されていることが好ましく、鱗片状の天然黒鉛または人造黒鉛が同心円状、キャベツ状に造粒された構造であることが好ましい。前述したように、複合黒鉛質材料（負極材料）が一方向に配列することなく、かつ、電解液が内部に浸透しやすく、急速充放電効率とサイクル特性が向上するからである。

黒鉛質材料Cを構成する黒鉛は、その一部または全部が黒鉛質で形成されていればよく、その種類は特に限定されないが、天然黒鉛や、タール、ピッチ類を最終的に1500℃以上で熱処理してなる人造黒鉛が挙げられる。具体的には、タール、ピッチ類を原料としたメソフェーズピッチを熱処理（黒鉛化）してなるバルクメソフェーズ黒鉛質粒子や、生コークス、グリーンコークス、ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークスなどを熱処理（黒鉛化）した人造黒鉛が例示される。

[0018] 黒鉛質材料Cはその製造について特に制限されない。例えば、扁平状、鱗片状の天然黒鉛に機械的外力を加えることにより製造することができる。具体的には、高い剪断力を付与したり、転動操作を加えることにより湾曲させて球状化したり、同心円状に造粒して球状化することができる。球状化処理の前後において、結着剤を配合して造粒を促進することもできる。球状化処

理が可能な装置としては、「カウンタジェットミル」「ACMパルベライザ」(ホソカワミクロン(株)製)、「カレントジェット」(日清エンジニアリング(株)製)等の粉碎機、「SARARA」(川崎重工(株)製)、「GRANUREX」(フロイント産業(株)製)、「ニューグラマシン」(株)セイシン企業製)、「アグロマスター」(ホソカワミクロン(株)製)などの造粒機、加圧ニーダー、二本ロール等の混練機、「メカノマイクロシステム」((株)奈良機械製作所製)、押出機、ボールミル、遊星ミル、「メカノフュージョンシステム」(ホソカワミクロン(株)製)、「ノビルタ」(ホソカワミクロン(株)製)、「ハイブリダイゼーション」((株)奈良機械製作所製)、回転ボールミル等の圧縮剪断式加工装置などを挙げることができる。

[0019] 黒鉛質材料Cのd₀₀₂は、より高い放電容量およびより高い初期充放電効率を得られ、さらにより優れた急速充放電特性および優れたサイクル特性が得られるという観点から、0.3350~0.3380nmであるのが好ましく、0.3350~0.3370nmであるのがより好ましい。

[0020] 前記黒鉛質材料Cの好ましい平均粒子径は、4~50μm、特に好ましくは10~25μmである。平均粒径が小さすぎると比表面積が増大し、初回充放電効率が低下する。その一方で、大きすぎると電極の不均一、配向増大により急速充放電、サイクル特性が低下する。

黒鉛質材料Cの含有量は、より高い放電容量およびより高い初期充放電効率を得られ、さらにより優れた急速充放電特性および優れたサイクル特性が得られるという観点から、付着剤A、鱗片状黒鉛材料B、黒鉛質材料Cの全量に対し50~99.8質量%であり、特に85質量%から99質量%以下が好ましい。黒鉛質材料Cの量が少なすぎると、放電容量、初回充放電効率が低下する。一方で、過剰に存在すると隣接する粒子との接点形成不良が発生し、急速充放電、サイクル特性が低下する。黒鉛質材料Cはそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0021] [複合黒鉛質材料]

本発明の複合黒鉛質材料は、炭素質材料および／または結晶性が低い黒鉛質材料からなる付着剤 A、鱗片状黒鉛材料 B、球状または略球状の黒鉛質材料 C から構成され（本発明の複合黒鉛質材料は付着剤 A、鱗片状黒鉛材料 B 及び黒鉛質材料 C を少なくとも含む。）、鱗片状黒鉛材料 B の少なくとも一部が付着剤 A を介し前記黒鉛質材料 C と突起状に付着している。鱗片状黒鉛材料 B の突起状の部分において鱗片状黒鉛材料 B が他の黒鉛粒子と接点を形成することにより、導電性が向上することができる。他の黒鉛粒子は鱗片状黒鉛材料 B の表面と接点を形成してもよい。

また鱗片状黒鉛材料 B は、球状または略球状の黒鉛質材料 C と複合化されることにより、電極内での配向が防止され、通液性を維持することができる。付着剤 A は鱗片状黒鉛材料 B と前記黒鉛質材料 C の少なくとも一部に付着していればよい。

[0022] 本発明の複合黒鉛質材料は、破砕面を有さないことを特徴とする。

破砕面とは、鱗片状黒鉛材料 B および／または黒鉛質材料 C が例えば粉砕されることによってその形状が破壊され、内部が露出した面をいう。ここで黒鉛質材料 C の破砕面には付着剤 A および／または鱗片状黒鉛材料 B が付着しない。鱗片状黒鉛材料 B の破砕面には付着剤 A および／または黒鉛質材料 C が付着しない。複合黒鉛質材料が破砕面を有する場合、鱗片状黒鉛材料 B および／または黒鉛質材料 C の内部の反応活性部位が露出し、初回充放電効率および／またはサイクル特性の劣化の原因となると考えられる。

本発明の複合黒鉛質材料において、これを製造する際に使用される、鱗片状黒鉛材料 B および黒鉛質材料 C はその形状を略維持したまま、複合黒鉛質材料を形成することができる。

本発明の複合黒鉛質材料を製造する際、鱗片状黒鉛材料 B および／または黒鉛質材料 C を付着剤 A、又は、付着剤 A の前駆体で加工（混合）した後、粉砕工程を設けないことによって、本発明の複合黒鉛質材料を破砕面を有さないものとすることができる。

また、鱗片状黒鉛材料 B および／または黒鉛質材料 C を粉砕した後付着剤

Aのような表面処理剤によって表面処理する工程を設けることによって、本発明の複合黒鉛質材料を破砕面を有さないものとすることができる。

[0023] 本発明の複合黒鉛質材料は、より高い放電容量およびより高い初期充放電効率が得られ、さらにより優れた急速充放電特性および優れたサイクル特性が得られるという観点から、さらに、黒鉛質材料Cに付着しない鱗片状黒鉛材料Bを含有するのが好ましい。

黒鉛質材料Cに付着しない鱗片状黒鉛材料Bとしては、例えば、黒鉛質材料Cに鱗片状黒鉛材料Bを付着させたのち別途加えられた鱗片状黒鉛材料B；鱗片状黒鉛材料Bを黒鉛質材料Cに付着させる工程の後黒鉛質材料Cに付着せず残った鱗片状黒鉛材料Bが挙げられる。

本発明の複合黒鉛質材料がさらに黒鉛質材料Cに付着しない鱗片状黒鉛材料Bを含有する場合、鱗片状黒鉛材料Bの量は黒鉛質材料Cに付着しない鱗片状黒鉛材料Bの量を含む。

なお、本発明の複合黒鉛質材料（負極材料）は、黒鉛質材料Cと鱗片状黒鉛材料Bと付着剤Aを含有する複合体であるが、本発明の目的を損なわない範囲で、非晶質ハードカーボンなどの炭素材料、有機物、金属、金属化合物などを配合してもよい。

[0024] 本発明の複合黒鉛質材料について添付の図面を用いて以下に説明する。図1は、本発明の複合黒鉛質材料の一例を模式的に表した断面図である。図1において、複合黒鉛質材料10は、炭素質材料および／または結晶性が低い黒鉛質材料からなる付着剤A12、鱗片状黒鉛材料B14～18ならびに球状化または略球状化された黒鉛質材料C19から構成され、鱗片状黒鉛材料B14～18の少なくとも一部が黒鉛質材料C19に突起状に付着する。また、鱗片状黒鉛材料B14～18の少なくとも一部が付着剤A12を介して黒鉛質材料C19に付着する。

ここで鱗片状黒鉛材料Bの少なくとも一部が黒鉛質材料Cに突起状に付着するとは、鱗片状黒鉛材料Bが有する面の一部が黒鉛質材料Cの表面と接すること、または、鱗片状黒鉛材料Bが有する端部の一方が黒鉛質材料Cの表

面と接することによって、鱗片状黒鉛材料Bの端部（黒鉛質材料Cの表面と接する部分を除く。）が黒鉛質材料Cの表面と離れている状態をいう。このとき鱗片状黒鉛材料B及び／又は黒鉛質材料Cは付着剤Aによってその一部が被覆されていてもまたはその全体が被覆されていてもよい。図1において、鱗片状黒鉛材料B 15、16の端部の一方（図示せず）が黒鉛質材料C 19の表面から離れて突起状に付着している。鱗片状黒鉛材料B 14、17、18の端部の両方（図示せず）が黒鉛質材料C 19の表面から離れて突起状に付着している。

また、鱗片状黒鉛材料Bの少なくとも一部が付着剤Aを介して黒鉛質材料Cに付着するとは、鱗片状黒鉛材料Bが有する面の一部が黒鉛質材料Cの表面と付着剤A 12を介して接すること、または、鱗片状黒鉛材料Bが有する端部の一方が黒鉛質材料Cの表面と付着剤A 12を介して接することをいう。つまり、鱗片状黒鉛材料Bが有する、面の一部又は端部の一部と黒鉛質材料Cの表面との間に付着剤Aが存在することを意味する。鱗片状黒鉛材料Bが有する面のうち、付着剤Aを介して黒鉛質材料Cの表面と接する部分の他に、黒鉛質材料Cの表面と直接接する部分があってもよい（鱗片状黒鉛材料Bが有する端部についても同様である）。このとき鱗片状黒鉛材料B及び／又は黒鉛質材料Cは付着剤Aによってその一部が被覆されていてもまたはその全体が被覆されていてもよい。図1において、鱗片状黒鉛材料B 14、17、18が有する面の一部と黒鉛質材料C 19の表面との間に付着剤A 12が存在する。また、鱗片状黒鉛材料B 15の端部の一方（図示せず）は黒鉛質材料C 19に埋設して突起状に付着しており、鱗片状黒鉛材料B 15の埋設している部分より上の部分（図示せず。）と黒鉛質材料C 19の表面との間に付着剤A 12が存在する。

[0025] （複合黒鉛質材料（負極材料）の製造）

本発明の複合黒鉛質材料（負極材料）は、（例えば、鱗片状黒鉛を加工してなる）球状または略球状の黒鉛質材料Cと鱗片状黒鉛材料Bが、炭素質材料および／または結晶性の低い黒鉛質材料からなる付着剤A、又は、付着剤

Aの前駆体により付着した複合体を製造し得る方法であれば、いかなる方法によって製造されても差支えない。鱗片状黒鉛材料Bおよび黒鉛質材料Cはその形状を略維持したまま、複合黒鉛質材料を形成する方法が好ましい態様の1つとして挙げられる。

代表的な製造方法を下記する。また以下の(1)～(4)の方法を混合工程における各成分の配合順序の具体的な態様の例とすることができる。

(1) 鱗片状黒鉛材料Bに付着剤Aまたは付着剤Aの前駆体を付着させ、得られた物をさらに黒鉛質材料Cに付着させる方法。

(2) 黒鉛質材料Cに付着剤Aまたは付着剤Aの前駆体を付着させ、得られた物に鱗片状黒鉛材料Bを埋設させる方法。

(3) 黒鉛質材料Cと鱗片状黒鉛材料Bと付着剤Aまたは付着剤Aの前駆体を同時に付着させる方法。

(4) 黒鉛質材料Cに鱗片状黒鉛材料Bを予備的に付着させ、得られた物に付着剤Aまたは付着剤Aの前駆体を付着させる方法。当該(4)であっても、鱗片状黒鉛材料Bの少なくとも一部が付着剤Aを介して黒鉛質材料Cに突起状に付着することができる。

[0026] 本発明の複合黒鉛質材料を製造する方法としては、混合工程の他、必要に応じて、例えば、メカノケミカル処理工程、熱処理工程を有するものが挙げられる。

工程の順序としては、例えば、混合工程、熱処理工程の順序の製造方法

(I)；混合工程、メカノケミカル処理工程、熱処理工程の順序の製造方法(I I)；メカノケミカル処理工程、混合工程、熱処理工程の順序の製造方法(I I I)が挙げられる。なかでも、製造方法(I)、製造方法(I I)が好ましい態様として挙げられる。なお、混合とメカノケミカル処理を同時に行っても良い。

また、原料としての、鱗片状黒鉛材料Bおよび／または黒鉛質材料Cを付着剤Aで処理する混合処理工程（混合処理工程はこの後に記載する混合工程と実質的に同じである。）、又は、原料としての、炭素質材料および／また

は結晶性が低い黒鉛質材料からなる付着剤 A、又は、前記付着剤 A の前駆体、鱗片状黒鉛材料 B ならびに球状化または略球状化された黒鉛質材料 C を混合して混合物を得る混合工程の後に、粉碎工程を有さないのが好ましい態様の 1 つとして挙げられる。粉碎工程を設けると複合黒鉛質材料に破砕面が生じる場合があるからである。

[0027] 本発明の複合黒鉛質材料（負極材料）を構成する付着剤 A、鱗片状黒鉛材料 B、および黒鉛質材料 C の比重は、原料の状態の各成分の比重とほぼ同一である。よって、本発明の複合黒鉛質材料を構成する上記成分と、原料状態で使用される各成分とは、質量%、面積%、体積%について、ほぼ一致するものである。

本発明において、本発明の複合黒鉛質材料を製造する際に使用される原料としての付着剤 A、鱗片状黒鉛材料 B、および黒鉛質材料 C の使用量は、本発明の複合黒鉛質材料を構成する付着剤 A、鱗片状黒鉛材料 B、および黒鉛質材料 C の含有量と略一致するものとする。また、本発明の複合黒鉛質材料を製造する際に使用される原料としての鱗片状黒鉛材料 B、および黒鉛質材料 C の形状は、本発明の複合黒鉛質材料において略維持されるものとする。

[0028] 本発明の複合黒鉛質材料の製造方法について以下に説明する。

本発明の複合黒鉛質材料の製造方法は、炭素質材料および／若しくは結晶性が低い黒鉛質材料からなる付着剤 A、又は、前記付着剤 A の前駆体、鱗片状黒鉛材料 B ならびに

球状化または略球状化された黒鉛質材料 C を混合して混合物を得る混合工程と、

前記混合工程で得られた混合物を 700～3300℃で熱処理して、本発明の複合黒鉛質材料を得る熱処理工程とを有する複合黒鉛質材料の製造方法である。

[0029] 混合工程について以下に説明する。

混合工程は、炭素質材料および／または結晶性が低い黒鉛質材料からなる付着剤 A、又は、前記付着剤 A の前駆体、鱗片状黒鉛材料 B ならびに球状化

または略球状化された黒鉛質材料Cを混合して混合物を得る工程である。

本発明の複合黒鉛質材料の製造方法において使用される、炭素質材料、結晶性が低い黒鉛質材料、付着剤A、鱗片状黒鉛材料B、球状化または略球状化された黒鉛質材料Cは、本発明の複合黒鉛質材料を構成する各成分と同様である。

付着剤Aの前駆体としては、例えば、付着剤Aを溶融状態にしたもの、又は、付着剤Aを分散媒に分散若しくは溶解した状態のものが挙げられる。

分散媒としては、付着剤Aが溶解および／または分散できれば種類は問わないが、例えば、タール中油、クレオソート油、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、水、アルコール、トルエンなどが挙げられる。

分散媒の量は、より高い初期充放電効率を得られ、さらにより優れた急速充放電特性および優れたサイクル特性が得られるという観点から、付着剤A 100質量部に対して、5～1000質量部であるのが好ましく、50～400質量部であるのがより好ましい。

付着剤Aの前駆体の量（付着剤Aと分散媒との合計）は、付着剤Aの量が適正な範囲となるように調整することができる。より高い初期充放電効率を得られ、さらにより優れた急速充放電特性および優れたサイクル特性が得られるという観点から、鱗片状黒鉛材料Bと黒鉛質材料Cとの合計100質量部に対して、0.01～150質量部であるのが好ましく、0.2～20質量部であるのがより好ましい。

前記分散媒の除去は、前記熱処理前または熱処理中に行なうことができる。さらに、鱗片状黒鉛材料Bの前駆体として予め黒鉛化した鱗片状黒鉛材料を使用する場合には、前記熱処理を700℃以上1500℃未満で行うことができる。

混合工程において、上記成分を混合物とするための混合方法は特に制限されない。例えば、二軸のニーダー等を用いて行うことができる。

混合は、20℃以上700℃未満の条件下で行うことができる。

成分の配合順序は特に制限されない。例えば、上記の（1）～（4）が挙

げられる。

[0030] 熱処理工程について以下に説明する。

熱処理工程は、前記混合工程で得られた混合物を700～3300℃で熱処理して、本発明の複合黒鉛質材料を得る工程である。

熱処理工程において、上記のとおり混合工程で得られた混合物を700～3300℃で熱処理して、本発明の複合黒鉛質材料を得ることができる。

温度は、より高い放電容量およびより高い初期充放電効率が得られ、さらにより優れた急速充放電特性および優れたサイクル特性が得られるという観点から、800～2200℃であるのが好ましく、900～1500℃であるのがより好ましい。

熱処理工程において、熱処理は、温度を変えて複数回行ってもよい。また、温度処理を複数回行う場合、そのうちの、少なくとも1回の熱処理を700～3300℃とし、かつ、少なくとも1回の熱処理を700℃未満とすることができる。その順序は特に限定されない。

熱処理工程において、系内を予め真空にした後熱処理をしてもよいし、真空の状態で熱処理を行うことができる。

[0031] 本発明の複合黒鉛質材料の製造方法は、混合工程と熱処理工程との間に、さらに、混合工程で得られた混合物をメカノケミカル処理するメカノケミカル処理工程を有することができる。このような場合、より高い放電容量およびより高い初期充放電効率が得られ、さらにより優れた急速充放電特性および優れたサイクル特性が得られる。

メカノケミカル工程について以下に説明する。

メカノケミカル工程は、混合工程で得られた混合物をメカノケミカル処理する工程である。

メカノケミカル処理とは、混合工程で得られた混合物に対して圧縮力及び／又はせん断力を繰り返して付与する処理である。メカノケミカル処理によって、鱗片状黒鉛材料Bが黒鉛質材料Cに突起状に付着することを効率的に行うことができる。

圧縮力、せん断力の大きさは特に制限されない。混合物中の鱗片状黒鉛材料B及び／又は黒鉛質材料Cが破壊されない程度の大きさとすることができる。

メカノケミカル処理が可能な装置としては、例えば、「メカノマイクロシステム」（（株）奈良機械製作所製）、押出機、ボールミル、遊星ミル、「メカノフュージョンシステム」（ホソカワミクロン（株）製）、「ノビルタ」（ホソカワミクロン（株）製）、「ハイブリダイゼーション」（（株）奈良機械製作所製）、回転ボールミル等の圧縮剪断式加工装置が挙げられる。

本発明の複合黒鉛質材料の製造方法がさらにメカノケミカル処理工程を有する場合、メカノケミカル処理工程で得られたメカノケミカル処理品を熱処理工程において700～3300℃で熱処理して、本発明の複合黒鉛質材料を製造することができる。

熱処理工程は上記と同様である。

[0032] 本発明の複合黒鉛質材料の製造方法が上記（3）を有する場合、具体的には、より高い放電容量およびより高い初期充放電効率が得られ、さらにより優れた急速充放電特性および優れたサイクル特性が得られるという観点から、混合工程において、炭素質材料および／または結晶性の低い黒鉛質材料からなる付着剤A、又は、付着剤Aの前駆体、鱗片状黒鉛材料Bの前駆体、鱗片状黒鉛を加工してなる球状または略球状の黒鉛質材料Cおよび必要に応じてさらに分散媒を用いてこれらを混合して分散体（混合物）を製造し、次いで熱処理工程において、上述のとおり得られた分散体を700～3300℃で熱処理する方法が好ましい。熱処理は、温度を変えて複数回行ってもよい。また、温度処理を複数回行う場合、そのうちの、少なくとも1回の熱処理を700～3300℃とし、かつ、少なくとも1回の熱処理を700℃未満とすることができる。その順序は特に限定されない。

分散媒としては、付着剤Aが溶解および／または分散できれば種類は問わないが、例えば、タール中油、クレオソート油、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、水、アルコール、トルエンなどが挙げられる。

[0033] 本発明の複合黒鉛質材料を製造する際に使用される付着剤 A として、付着剤 A の前駆体を使用することができる。付着剤 A の前駆体としては、付着剤 A を溶融した状態のものまたは付着剤 A を分散媒に分散若しくは溶解した状態のものが挙げられる。

分散媒は上記と同様である。

分散媒の量は、より高い初期充放電効率を得られ、さらにより優れた急速充放電特性および優れたサイクル特性が得られるという観点から、付着剤 A 100 質量部に対して、5～1000 質量部であるのが好ましく、50～400 質量部であるのがより好ましい。

付着剤 A の前駆体の量（付着剤 A と分散媒との合計）は、付着剤 A の量が適正な範囲となるように調整することができる。より高い初期充放電効率を得られ、さらにより優れた急速充放電特性および優れたサイクル特性が得られるという観点から、鱗片状黒鉛材料 B と黒鉛質材料 C との合計 100 質量部に対して、0.01～150 質量部であるのが好ましく、0.2～20 質量部であるのがより好ましい。

前記分散媒の除去は、前記熱処理前または熱処理中に行なうことができる。さらに、鱗片状黒鉛材料 B の前駆体として予め黒鉛化した鱗片状黒鉛材料を使用する場合には、前記熱処理を 700℃以上 1500℃未満で行うことができる。

[0034] また、本発明の複合黒鉛質材料の製造方法が上記（4）を有する場合、混合工程において、黒鉛質材料 C に機械的外力を付与して、鱗片状黒鉛材料 B の前駆体を予備的に付着させたのち、前記付着剤 A の前駆体、および必要に応じてさらに分散媒を用いてこれらを混合して分散体（混合物）を製造し、次いで熱処理工程において、上述のとおり得られた分散体を 700～3300℃で熱処理する方法で製造することも可能である。熱処理は、温度を変えて複数回行ってもよい。また、温度処理を複数回行う場合、そのうちの、少なくとも 1 回の熱処理を 700～3300℃とし、かつ、少なくとも 1 回の熱処理を 700℃未満とすることができる。その順序は特に限定されない。

機械的外力の付与には、前記の黒鉛質材料Cの製造方法の場合と同じ方法が使用できる。機械的外力の付与により、黒鉛質材料Cの表面に鱗片状黒鉛材料Bの前駆体の一部を埋設して付着（予備的付着）させることが好ましい。機械的外力の付与と付着剤Aの両方の作用により、鱗片状黒鉛材料Bと黒鉛質材料Cの付着力が高いものとなり、さらには、鱗片状黒鉛材料Bの複合黒鉛質材料（負極材料）での分散性が向上し、鱗片状黒鉛材料Bの効果が充分に発現されるからである。

[0035] [リチウムイオン二次電池用負極]

本発明のリチウムイオン二次電池用負極（以下、単に負極とも記す）の作製は、通常の負極の作製方法に準じて行うことができるが、化学的、電気化学的に安定な負極を得ることができる作製方法であれば何ら制限されない。本発明の負極に使用される複合黒鉛質材料は本発明の複合黒鉛質材料であれば特に制限されない。

負極の作製には、前記複合黒鉛質材料（負極材料）に結合剤を加えた負極合剤を用いることができる。結合剤としては、電解質に対して化学的安定性、電気化学的安定性を有するものを用いることが好ましく、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等のフッ素系樹脂、ポリエチレン、ポリビニルアルコール、スチレンブタジエンゴム、さらにはカルボキシメチルセルロース等が用いられる。これらを併用することもできる。結合剤は、通常、負極合剤の全量中1～20質量%の割合であることが好ましい。

負極の作製には、負極作製の通常の溶媒であるN-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、水、アルコール等を用いることができる。

[0036] 負極は、例えば、負極合剤を溶媒に分散させ、ペースト状の負極合剤を調製した後、該負極合剤を集電体の片面または両面に塗布し、乾燥して作製される。これにより、負極合剤層（活物質層）が均一かつ強固に集電体に接着した負極が得られる。

より具体的には、例えば、前記複合黒鉛質材料（負極材料）の粒子、フッ

素系樹脂粉末またはスチレンブタジエンゴムの水分散剤と溶媒を混合してスラリーとした後、公知の攪拌機、混合機、混練機、ニーダーなどを用いて攪拌混合して、負極合剤ペーストを調製する。これを集電体に塗布、乾燥すれば、負極合剤層が均一かつ強固に集電体に接着する。負極合剤層の膜厚は10～200 μm 、好ましくは30～100 μm である。

[0037] また、負極合剤層は、前記複合黒鉛質材料（負極材料）の粒子と、ポリエチレン、ポリビニルアルコール等の樹脂粉末とを乾式混合し、金型内でホットプレス成形して作製することもできる。ただし、乾式混合では、十分な負極の強度を得るために多くの結合剤を必要とし、結合剤が過多の場合は、放電容量や急速充放電効率が低下することがある。

負極合剤層を形成した後、プレス加圧などの圧着を行うと、負極合剤層と集電体との接着強度をさらに高めることができる。

負極合剤層の密度は、負極の体積容量を高めることから、1.70 g/cm^3 以上、特に1.75 g/cm^3 以上であることが好ましい。

負極に用いる集電体の形状は特に限定されないが、箔状、メッシュ、エキスパンドメタル等の網状物等が好ましい。集電体の材質としては、銅、ステンレス、ニッケル等が好ましい。集電体の厚みは、箔状の場合、好ましくは5～20 μm である。

[0038] [リチウムイオン二次電池]

本発明のリチウムイオン二次電池（本発明の二次電池）は、前記負極を用いて形成される。前記負極は本発明の複合黒鉛質材料を用いて形成される。

本発明の二次電池は、前記負極を用いること以外は特に限定されず、他の電池構成要素については、一般的な二次電池の要素に準じる。すなわち、電解液、負極および正極を主たる電池構成要素とし、これら要素が、例えば電池缶内に封入されている。そして負極および正極はそれぞれリチウムイオンの担持体として作用し、充電時には負極からリチウムイオンが離脱する。

[0039] [正極]

本発明の二次電池に使用される正極は、例えば正極材料と結合剤および導

電材よりなる正極合剤を集電体の表面に塗布することにより形成される。正極の材料（正極活物質）としては、リチウム化合物が用いられるが、充分な量のリチウムを吸蔵／脱離し得るものを選択するのが好ましい。例えば、リチウム含有遷移金属酸化物、遷移金属カルコゲン化物、バナジウム酸化物、その他のリチウム化合物、化学式 $M_xM_{6-x}O_{8-y}$ （式中 x は $0 \leq x \leq 4$ 、 y は $0 \leq y \leq 1$ の範囲の数値であり、 M は少なくとも一種の遷移金属元素である）で表されるシュブレル相化合物、活性炭、活性炭素繊維等を用いることができる。前記バナジウム酸化物は V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 V_2O_4 、 V_3O_8 等である。

[0040] 前記リチウム含有遷移金属合酸化物は、リチウムと遷移金属との複合酸化物であり、リチウムと２種類以上の遷移金属を固溶したものであってもよい。複合酸化物は単独でも、２種類以上組合せて用いてもよい。リチウム含有遷移金属合酸化物は、具体的には、 $LiM^{1}_{1-x}M^{2}_xO_2$ （式中 x は $0 \leq x \leq 1$ の範囲の数値であり、 M^1 、 M^2 は少なくとも一種の遷移金属元素である）または $LiM^{1}_{1-y}M^{2}_yO_4$ （式中 y は $0 \leq y \leq 1$ の範囲の数値であり、 M^1 、 M^2 は少なくとも一種の遷移金属元素である）で示される。

M^1 、 M^2 で示される遷移金属元素は、 Co 、 Ni 、 Mn 、 Cr 、 Ti 、 V 、 Fe 、 Zn 、 Al 、 In 、 Sn 等であり、好ましいのは Co 、 Mn 、 Cr 、 Ti 、 V 、 Fe 、 Al 等である。好ましい具体例は、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ 、 $LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$ 等である。

リチウム含有遷移金属酸化物は、例えば、リチウム、遷移金属の酸化物、水酸化物、塩類等を出発原料とし、これら出発原料を所望の金属酸化物の組成に応じて混合し、酸素雰囲気下 $600 \sim 1000^\circ C$ の温度で焼成することにより得ることができる。

[0041] 正極活物質は、前記リチウム化合物を単独で使用しても２種類以上併用してもよい。また、正極中に炭酸リチウム等のアルカリ炭酸塩を添加することができる。

正極は、例えば、前記リチウム化合物、結合剤、および正極に導電性を付与するための導電材よりなる正極合剤を、集電体の片面または両面に塗布して正極合剤層を形成して作製される。結合剤としては、負極の作製に使用されるものと同じものが使用可能である。導電材としては、黒鉛、カーボンブラック等の炭素材料が使用される。

[0042] 正極も負極と同様に、正極合剤を溶媒に分散させ、ペースト状にした正極合剤を集電体に塗布、乾燥して正極合剤層を形成してもよく、正極合剤層を形成した後、さらにプレス加圧等の圧着を行ってもよい。これにより正極合剤層が均一且つ強固に集電材に接着される。

集電体の形状は特に限定されないが、箔状、メッシュ、エキスパンドメタル等の網状等のものが好ましい。集電体の材質は、アルミニウム、ステンレス、ニッケル等である。その厚さは、箔状の場合、 $10 \sim 40 \mu\text{m}$ が好適である。

[0043] [非水電解質]

本発明の二次電池に用いる非水電解質（電解液）は、通常の水電解液に使用される電解質塩である。電解質塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiCF_3SO_3 、 LiCH_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}[(\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2]_2$ 、 $\text{LiB}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2]_4$ 、 LiAlCl_4 、 LiSiF_5 等のリチウム塩を用いることができる。特に LiPF_6 、 LiBF_4 が酸化安定性の点から好ましい。

電解液の電解質塩濃度は $0.1 \sim 5 \text{ mol/L}$ が好ましく、 $0.5 \sim 3 \text{ mol/L}$ がより好ましい。

[0044] 非水電解質は液状としてもよく、固体、ゲル状等の高分子電解質としてもよい。前者の場合、非水電解質電池は、いわゆるリチウムイオン二次電池として構成され、後者の場合は、それぞれ高分子固体電解質電池、高分子ゲル

電解質電池等の高分子電解質電池として構成される。

非水電解質液を構成する溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のカーボネート、1, 1-または1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、 γ -ブチロラクトン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、アニソール、ジエチルエーテル等のエーテル、スルホラン、メチルスルホラン等のチオエーテル、アセトニトリル、クロロニトリル、プロピオニトリル等のニトリル、ホウ酸トリメチル、ケイ酸テトラメチル、ニトロメタン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、酢酸エチル、トリメチルオルトホルメート、ニトロベンゼン、塩化ベンゾイル、臭化ベンゾイル、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、3-メチル-2-オキサゾリドン、エチレングリコール、ジメチルスルファイト等の非プロトン性有機溶媒等を用いることができる。

[0045] 前記高分子電解質を用いる場合には、可塑剤（非水電解液）でゲル化された高分子化合物をマトリックスとして使用することが好ましい。マトリックスを構成する高分子化合物としては、ポリエチレンオキサイドやその架橋体等のエーテル系高分子化合物、ポリメタクリレート系高分子化合物、ポリアクリレート系高分子化合物、ポリビニリデンフルオライドやビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体等のフッ素系高分子化合物等を単独または混合して用いることができる。ポリビニリデンフルオライドやビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体などのフッ素系高分子化合物を用いることが特に好ましい。

[0046] 前記高分子固体電解質または高分子ゲル電解質には、可塑剤が配合されるが、可塑剤として前記の電解質塩や非水溶媒を使用することができる。高分子ゲル電解質の場合、可塑剤である非水電解液中の電解質塩濃度は0.1～5 mol/Lが好ましく、0.5～2 mol/Lがより好ましい。

[0047] 前記高分子固体電解質の作製方法は特に限定されないが、例えば、マトリ

ックスを構成する高分子化合物、リチウム塩および非水溶媒（可塑剤）を混合し、加熱して高分子化合物を溶融する方法、混合用有機溶媒に高分子化合物、リチウム塩、および非水溶媒（可塑剤）を溶解させた後、混合用有機溶媒を蒸発させる方法、重合性モノマー、リチウム塩および非水溶媒（可塑剤）を混合し、混合物に紫外線、電子線、分子線等を照射して、重合性モノマーを重合させ、高分子化合物を得る方法などを挙げることができる。

高分子固体電解質中の非水溶媒（可塑剤）の割合は10～90質量%が好ましく、30～80質量%がより好ましい。10質量%未満であると導電率が低くなり、90質量%を超えると機械的強度が弱くなり、製膜しにくくなる。

[0048] 本発明のリチウムイオン二次電池においては、セパレータを使用することもできる。

セパレータの材質は特に限定されるものではないが、例えば、織布、不織布、合成樹脂製微多孔膜等が挙げられる。合成樹脂製微多孔膜が好適であるが、なかでもポリオレフィン系微多孔膜が、厚さ、膜強度、膜抵抗の面で好適である。具体的には、ポリエチレンおよびポリプロピレン製微多孔膜、またはこれらを複合した微多孔膜等である。

[0049] 本発明の二次電池は、前記負極、正極および非水電解質を、例えば、負極、非水電解質、正極の順に積層し、電池の外装材内に収容することで作製される。

さらに、負極と正極の外側に非水電解質を配するようにしてもよい。

[0050] 本発明の二次電池の構造は特に限定されず、その形状、形態についても特に限定されるものではなく、用途、搭載機器、要求される充放電容量等に応じて、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等の中から任意に選択することができる。より安全性の高い密閉型非水電解液電池を得るためには、過充電などの異常時に電池内圧上昇を感知して電流を遮断させる手段を備えたものであることが好ましい。

高分子電解質電池の場合には、ラミネートフィルムに封入した構造とする

こともできる。

実施例

[0051] 次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。また以下の実施例および比較例では、図2に示すような構成の評価用のボタン型二次電池を作製して評価した。実電池は、本発明の目的に基づき、公知の方法に準じて作製することができる。

(実施例1)

(付着剤Aの調製)

コールタールピッチ50質量部をタール中油50質量部に溶解し、付着剤Aの前駆体溶液を得た。

(鱗片状黒鉛材料Bの調製)

得られる鱗片状黒鉛材料Bの、平均粒径が $4\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比が3.5となるように調整し、天然黒鉛を粉碎した。得られた鱗片状黒鉛材料Bの d_{002} は 0.3357nm であった。

(黒鉛質材料Cの調製)

鱗片状天然黒鉛(平均粒子径 $20\mu\text{m}$)を、カウンタジェットミル(ホソカワミクロン(株)製:型式200AFG)を用いて、空気圧 300kPa で1時間、機内で循環させながら機械的外力を付与し、球状造粒天然黒鉛を得た。これから、粒子径が $5\mu\text{m}$ 以下の造粒が不完全な微粉を除去した。また、 $75\mu\text{m}$ 篩い下になるように粗粉を除去した。得られた造粒天然黒鉛の断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、鱗片状天然黒鉛が同心円状に配列していることが確認された。平均粒子径は $18\mu\text{m}$ 、アスペクト比は1.4、 d_{002} は 0.3356nm であった。

(複合黒鉛質材料(負極材料)の調製)

得られる複合黒鉛質材料100質量部の質量組成割合が、結晶性の低い黒鉛質材料からなる付着剤A(コールタールピッチ由来の炭素質材料):鱗片状黒鉛材料B(鱗片状天然黒鉛粉碎材):造粒黒鉛質材料C(造粒天然黒鉛) = 3.5:1:95.5となるように、前記付着剤Aの前駆体溶液50質

量部、前記鱗片状天然黒鉛粉砕材Bの前駆体1質量部、および前記造粒黒鉛質材料C95.5質量部を、二軸式加熱ニーダーを用いて、150℃で1時間混練した（混合工程）。その後、真空にして、該混練物中の分散媒（タール中油）を除去した。得られた混練物を550℃で10時間焼成した後、1250℃で3時間熱処理を施した（熱処理工程）。形状は造粒天然黒鉛とほぼ同じであり、平均粒子径は18 μ mであった。鱗片状天然黒鉛粉砕材は、コールタールピッチ由来の炭素質材料を介して、造粒天然黒鉛に局所的に突起状で付着している一方で、造粒天然黒鉛に付着していない部分も存在し、この部分により隣接する粒子との接点が増加しやすくなる。形状観察はSEM（走査型電子顕微鏡）で行った。得られた複合黒鉛質材料の外観のSEM写真を図3に示す（倍率3000倍）。

図3において、複合黒鉛質材料30は、鱗片状黒鉛材料B34、36と黒鉛質材料C32とコールタールピッチ由来の炭素質材料を有する。鱗片状黒鉛材料B34、36は黒鉛質材料C32に突起状に付着している。また、黒鉛質材料C32に付着していない鱗片状黒鉛材料B38も存在し、この部分により隣接する黒鉛質材料C（図示せず。）との接点が増加しやすくなる。

また、付着剤Aとしてのコールタールピッチ由来の炭素質材料の結晶性については、該炭素質材料の前駆体であるコールタールピッチのみを実施例1と同じ熱履歴にて熱処理したものについて、前述するX線回折法による格子面間隔d₀₀₂を測定した。その結果、実施例1の複合黒鉛質材料を構成する造粒黒鉛質材料Cと比べて該格子面間隔d₀₀₂は0.3365nmと大きく、付着剤Aとしてのコールタールピッチ由来の炭素質材料の結晶性の実施例1の複合黒鉛質材料を構成する黒鉛質材料Cより低いことを確認した。

[0052] 〔負極合剤の調製〕

前記複合黒鉛質材料98質量部、結合剤カルボキシメチルセルロース1質量部およびスチレンブタジエンゴム1質量部を水に入れ、攪拌して負極合剤ペーストを調製した。

[0053] 〔作用電極の作製〕

前記負極合剤ペーストを、厚さ $16\ \mu\text{m}$ の銅箔上に均一な厚さで塗布し、さらに真空中 90°C で分散媒の水を蒸発させて乾燥した。次に、この銅箔上に塗布された負極合剤をハンドプレスによって $12\ \text{kN}/\text{cm}^2$ ($120\ \text{MPa}$) で加圧し、さらに直径 $15.5\ \text{mm}$ の円形状に打抜くことで、銅箔に密着した負極合剤層（厚み $60\ \mu\text{m}$ ）を有する作用電極を作製した。負極合剤層の密度は $1.75\ \text{g}/\text{cm}^3$ であった。作用電極には伸び、変形がなく、断面から見た集電体に凹みがなかった。

[0054] [対極の作製]

リチウム金属箔を、ニッケルネットに押付け、直径 $15.5\ \text{mm}$ の円形状に打抜いて、ニッケルネットからなる集電体と、該集電体に密着したリチウム金属箔（厚さ $0.5\ \text{mm}$ ）からなる対極（正極）を作製した。

[0055] [電解液・セパレータ]

エチレンカーボネート $33\ \text{vol}\%$ - メチルエチルカーボネート $67\ \text{vol}\%$ の混合溶媒に、 LiPF_6 を $1\ \text{mol}/\text{L}$ となる濃度で溶解させ、非水電解液を調製した。得られた非水電解液をポリプロピレン多孔質体（厚さ $20\ \mu\text{m}$ ）に含浸させ、電解液が含浸されたセパレータを作製した。

[0056] [評価電池の作製]

評価電池として図2に示すボタン型二次電池を作製した。図2は実施例において充放電試験に用いるためのボタン型評価電池の構造を示す模式断面図である。図2において、符号8は実施例で充放電試験に使用されたボタン型評価電池を示す。電池8は、外装カップ1と外装缶3がその周縁部において絶縁ガスケット6を介在させ両周縁部をかしめて密閉され、その内部に外装缶3の内面から順に、ニッケルネットからなる集電体7a、リチウム箔よりなる円筒状の対極（正極）4、電解液が含浸したセパレータ5、負極合剤からなる円盤状の作用電極（負極）2および銅箔からなる集電体7bが積層された電池である。

電池8は、電解液が含浸したセパレータ5を、集電体7bに密着した作用電極2と、集電材7aに密着した対極4との間に挟んで積層した後、作用電

極 2 を外装カップ 1 内に、対極 4 を外装缶 3 内に収容して、外装カップ 1 と外装缶 3 とを合わせ、さらに、外装カップ 1 と外装缶 3 との周縁部に絶縁ガasket 6 を介在させ、両周縁部をかしめて密閉して作製した。

電池 8 は、実電池において、負極活物質として使用可能な黒鉛質物粒子を含有する作用電極 2 と、リチウム金属箔とからなる対極 4 とから構成される電池である。

[0057] 前記のように作製された評価電池について、25℃の温度下で下記のような充放電試験を行い、質量当たりの放電容量、初期充放電効率、急速充電率、急速放電率およびサイクル特性を評価した。評価結果を表 1 および表 2 に示す。

[0058] [質量当たりの放電容量]

回路電圧が 0 mV に達するまで 0.9 mA の定電流充電を行った後、定電圧充電に切替え、電流値が 20 μ A になるまで充電を続けた。その間の通電量から質量当たりの充電容量を求めた。その後、120 分間休止した。次に 0.9 mA の電流値で、回路電圧が 1.5 V に達するまで定電流放電を行い、この間の通電量から質量当たりの放電容量を求めた。これを第 1 サイクルとした。第 1 サイクルにおける充電容量と放電容量から、次式により初期充放電効率を計算した。

$$\text{初期充放電効率 (\%)} = (\text{放電容量} / \text{充電容量}) \times 100$$

なおこの試験では、リチウムイオンを複合黒鉛質材料に吸蔵する過程を充電、複合黒鉛質材料から離脱する過程を放電とした。

[0059] [急速充電率]

第 1 サイクルに引続き、第 2 サイクルにて急速充電を行なった。

回路電圧が 0 mV に達するまで、電流値を第 1 サイクルの 5 倍の 4.5 mA として、定電流充電を行い、定電流充電容量を求め、次式から急速充電率を計算した。

$$\text{急速充電率 (\%)} = (\text{第 2 サイクルにおける定電流充電容量} / \text{第 1 サイクルにおける放電容量}) \times 100$$

[0060] [急速放電率]

別の評価電池を用い、第1サイクルに引き続き、第2サイクルにて急速放電を行なった。前記同様に、第1サイクルを行った後、第1サイクルと同様に充電し、次いで、電流値を第1サイクルの20倍の18mAとして、回路電圧が1.5Vに達するまで、定電流放電を行った。この間の通電量から質量当たりの放電容量を求め、次式により急速放電率を計算した。

$$\text{急速放電率 (\%)} = (\text{第2サイクルにおける放電容量} / \text{第1サイクルにおける放電容量}) \times 100$$

[0061] [サイクル特性]

質量当たりの放電容量、急速充電率、急速放電率を評価した評価電池とは別の評価電池を作製し、以下のような評価を行なった。

回路電圧が0mVに達するまで4.0mAの定電流充電を行った後、定電圧充電に切替え、電流値が20 μ Aになるまで充電を続けた後、120分間休止した。次に4.0mAの電流値で、回路電圧が1.5Vに達するまで定電流放電を行った。20回充放電を繰返し、得られた質量当たりの放電容量から、次式を用いてサイクル特性を計算した。

$$\text{サイクル特性 (\%)} = (\text{第20サイクルにおける放電容量} / \text{第1サイクルにおける放電容量}) \times 100$$

[0062] (実施例2)

実施例1において、鱗片状黒鉛材料Bの割合を10質量部、黒鉛質材料Cの割合を86.5質量部としたことを除いて、実施例1と同様に複合黒鉛質材料を調製し、実施例1と同様に負極および評価電池を作製して、実施例1と同様に評価試験を行なった。電池特性の評価結果を表1および表2に示す。

[0063] (実施例3)

実施例1において、鱗片状黒鉛材料Bの割合を25質量部、黒鉛質材料Cの割合を71.5質量部としたことを除いて、実施例1と同様に複合黒鉛質材料を調製し、実施例1と同様に負極および評価電池を作製して、実施例1

と同様に評価試験を行なった。電池特性の評価結果を表 1 および表 2 に示す。

表 1 および表 2 に示すように、作用電極に実施例 1～3 の複合黒鉛質材料を用いて得られた評価電池は、高い放電容量を示し、かつ高い初期充放電効率を有する。さらに優れた急速充放電効率および優れたサイクル特性を示す。

[0064] (実施例 4)

実施例 1 において、付着剤 A をコールタールとし、分散媒を使用しなかったことを除いて、実施例 1 と同様に複合黒鉛質材料を調製し、実施例 1 と同様に負極および評価電池を作製して、実施例 1 と同様に評価試験を行なった。電池特性の評価結果を表 1 および表 2 に示す。

また、付着剤 A としてのコールタール由来の炭素質材料の結晶性については、該炭素質材料の前駆体であるコールタールのみを実施例 1 と同じ熱履歴にて熱処理したものについて、前述する X 線回折法による格子面間隔 d_{002} を測定した。その結果、実施例 1 の複合黒鉛質材料を構成する造粒黒鉛質材料 C と比べて該格子面間隔 d_{002} は 0.3456 nm と大きく、付着剤 A としてのコールタール由来の炭素質材料の結晶性が実施例 1 の複合黒鉛質材料を構成する黒鉛質材料 C より低いことを確認した。

表 1 および表 2 に示すように、作用電極に実施例 4 の複合黒鉛質材料を用いて得られた評価電池は、高い放電容量を示し、かつ高い初期充放電効率を有する。さらに優れた急速充放電効率および優れたサイクル特性を示す。しかしながら、分散媒を用いた場合と比較すると、初期充放電効率、急速充放電特性、サイクル特性は低い。

(比較例 1)

実施例 1 において、鱗片状黒鉛材料 B を使用しないことを除いて、実施例 1 と同様に複合黒鉛質材料を調製し、実施例 1 と同様に負極および評価電池を作製して、実施例 1 と同様に評価試験を行なった。電池特性の評価結果を表 1 および表 2 に示す。

表 1 および表 2 に示されるように、黒鉛質材料 C に鱗片状黒鉛材料 B が付着していない場合には、高い急速充放電効率やサイクル特性が得られない。これは、黒鉛質材料 C の粒子間の導電性が不足し、黒鉛質材料 C の利用率が低下したためと考えられる。

[0065] (比較例 2)

実施例 1 において、鱗片状黒鉛材料 B を繊維状黒鉛材料（気相成長炭素繊維 昭和電工（株）製、V G C F、直径 1 5 0 n m、アスペクト比 5 0）としたことを除いて、実施例 1 と同様に複合黒鉛質材料を調製し、実施例 1 と同様に負極および評価電池を作製して、実施例 1 と同様に評価試験を行なった。電池特性の評価結果を表 1 および表 2 に示す。

表 1 および表 2 に示されるように、鱗片状黒鉛に替わって繊維状黒鉛材料を複合化した場合には、高い急速充放電効率を得られない。これは繊維状の材料ではプレス時に黒鉛質材料 C の配向を防止する効果が不十分であるため、および/またはプレス電極の閉塞を防止する効果が不十分で通液性が充分確保できないためと考えられる。

[0066] (実施例 5)

実施例 1 において、鱗片状黒鉛材料 B（鱗片状天然黒鉛粉破碎）の平均粒径を 1 0 μ m としたことを除いて、実施例 1 と同様に複合黒鉛質材料を調整し、実施例 1 と同様に負極及び評価電池を作成して、実施例 1 と同様に評価試験を行った。

[0067] (実施例 6)

実施例 1 において、鱗片状黒鉛材料 B（鱗片状天然黒鉛粉砕材）の平均粒径を 1 5 μ m としたことを除いて、実施例 1 と同様に複合黒鉛質材料を調製し、実施例 1 と同様に負極および評価電池を作製して、実施例 1 と同様に評価試験を行なった。

[0068] (実施例 7)

実施例 1 において、鱗片状黒鉛材料 B（鱗片状天然黒鉛粉破碎）を屈曲型の鱗片（T a p 密度 0. 2 g / c m³）としたことを除いて、実施例 1 と同様

に複合黒鉛質材料を調整し、実施例 1 と同様に負極及び評価電池を作成して、実施例 1 と同様に評価試験を行った。得られた複合黒鉛質材料外観の SEM 写真を図 4 に示す。（倍率 3000 倍）

図 4 において、複合黒鉛質材料 40 は、鱗片状黒鉛材料 B 44 と黒鉛質材料 C 42 とコールタールピッチ由来の炭素質材料を有する。鱗片状黒鉛材料 B 44 が L 字型に屈曲していることによって、鱗片状黒鉛材料 B 44 は黒鉛質材料 C 42 に突起状に付着していると言える。

（比較例 3）

実施例 1 において、鱗片状黒鉛材料 B（鱗片状天然黒鉛粉砕材）の割合を 40 質量部、黒鉛質材料 C を 56.5 質量部としたことを除いて、実施例 1 と同様に複合黒鉛質材料を調製し、実施例 1 と同様に負極および評価電池を作製して、実施例 1 と同様に評価試験を行なった。電池特性の評価結果を表 1 および表 2 に示す。

表 1 および表 2 に示されるように、鱗片状黒鉛材料 B が 40 質量部存在する場合には、高い急速充放電効率、サイクル特性が得られない。これは過剰に存在する鱗片状黒鉛材料 B が電極内で配向するため、および/またはプレス電極の閉塞を防止する効果が不十分で通液性が充分確保できないためと考えられる。

[0069]（比較例 4）

実施例 1 で製造した複合黒鉛質材料を、ジェットミルで粉砕し、平均粒径を $15\ \mu\text{m}$ とした。実施例 1 と同様に負極および評価電池を作製して、実施例 1 と同様に評価試験を行なった。電池特性の評価結果を表 1 および表 2 に示す。

表 1 および表 2 に示されるように、粉砕した場合、初回充放電効率およびサイクル特性の改善効果が不十分であった。破砕により反応活性面（破砕面）が露出し、電解液と接することで反応を生じ、生成物が抵抗となるためと考えられる。および/または、黒鉛質材料 C の表面に付着した鱗片状黒鉛材料 B が粉砕により脱落し、サイクル特性改良効果が十分に得られないためと考

えられる。

[0070] (実施例 8)

得られる複合黒鉛質材料 100 質量部の質量組成割合が、付着剤 A (コールタールピッチ由来の炭素質材料) : 鱗片状黒鉛材料 B (鱗片状天然黒鉛粉砕材) : 造粒黒鉛質材料 C (造粒天然黒鉛) = 3.5 : 1 : 95.5 となるように混合し (混合工程)、混合物に圧縮力、剪断力を繰り返し付与できる装置を用いて、メカノケミカル処理 (メカノケミカル処理工程) を行った。得られた複合物を窒素気流中 1250℃ で焼成処理し (熱処理工程)、複合黒鉛質粒子を調整した。形状は造粒天然黒鉛とほぼ同じであり、平均粒子径は 18 μm であった。

得られた材料を複合黒鉛質材料として、実施例 1 と同様に負極および評価電池を作製して、実施例 1 と同様に評価試験を行なった。電池特性の評価結果を表 1 および表 2 に示す。

また、付着剤 A としてのコールタールピッチ由来の炭素質材料の結晶性については、該炭素質材料の前駆体であるコールタールピッチのみを実施例 1 と同じ熱履歴にて熱処理したものについて、前述する X 線回折法による格子面間隔 d₀₀₂ を測定した。その結果、実施例 1 の複合黒鉛質材料を構成する造粒黒鉛質材料 C と比べて該格子面間隔 d₀₀₂ は 0.3365 nm と大きく、結晶性が低いことを確認した。

表 1 および表 2 に示すように、作用電極に実施例 8 の複合黒鉛質材料を用いて得られた評価電池は、高い放電容量を示し、かつ高い初期充放電効率を有する。さらに優れた急速充放電効率および優れたサイクル特性を示す。

[0071] (比較例 5)

実施例 8 において、付着剤 A を使用しないことを除いて、実施例 8 と同様に複合黒鉛質材料を調製し、実施例 8 と同様に負極および評価電池を作製して、実施例 8 と同様に評価試験を行なった。電池特性の評価結果を表 1 および表 2 に示す。

表 1 および表 2 に示されるように、付着剤 A を用いず、物理的に鱗片状黒

鉛材料Bと黒鉛質材料Cを複合化させた場合、初回充放電効率および急速充放電、サイクル特性の改善効果が不十分であった。鱗片状黒鉛材料Bおよび/または黒鉛質材料Cの反応活性面が露出しているため、電解液と接し反応を生じ、生成物が抵抗となるためと考えられる。また、鱗片状黒鉛材料Bの付着が不十分であるため、充放電を繰り返した際の隣接粒子間の導電性が保持できず、サイクル特性の改善効果が不十分であるものと考えられる。

[0072] (比較例6)

実施例8において、付着剤Aを25質量部、黒鉛質材料Cを74質量部としたことを除いて、実施例8と同様に複合黒鉛質材料を調製し、実施例8と同様に負極および評価電池を作製して、実施例8と同様に評価試験を行なった。電池特性の評価結果を表1および表2に示す。

表1および表2に示されるように、付着剤Aが過剰に存在する場合、放電容量、初回充放電効率および急速充電、サイクル特性の改善効果が不十分であった。付着剤Aの放電容量が少ないため、負極材全体の放電容量が低下したためと考えられる。また、過剰の付着剤Aにより、鱗片状黒鉛材料Bが黒鉛質材料C表面に埋設され、隣接粒子間との接点を十分に形成できないためと考えられる。

本発明の規定する複合黒鉛質材料によって作用電極を作製した場合、負極合剤層の密度を高くすることができ、放電容量、初期充放電効率、急速充電率、急速放電率、サイクル特性のいずれもが優れていた。一方、本発明の規定を外れる複合黒鉛質材料によって作用電極を作製した場合、放電容量、初期充放電効率、急速充電率、急速放電率、サイクル特性のうちのいずれかが不十分であった。

(比較例7)

鱗片状天然黒鉛100質量部に対し付着剤A（コールタールピッチ）が3.5質量部となるように、前記付着剤Aの前駆体溶液15質量部、前記鱗片状天然黒鉛100質量部を、二軸式加熱ニーダーを用いて、150℃で1時間混練した。その後、真空にして、該混練物中の分散媒（タール中油）を除

去した。得られた混練物を 550℃で 10 時間焼成した後、1250℃で 5 時間熱処理を施した。これをジェットミルで粉碎して、平均粒径が 4 μm、平均アスペクト比が 35 となるように、鱗片状被覆黒鉛粉を調整した。

得られた鱗片状被覆黒鉛粉：黒鉛質材料 C = 4.5 質量部：95.5 質量部となるように混合し、得られた材料を複合黒鉛質材料として、実施例 1 と同様に負極および評価電池を作製して、実施例 1 と同様に評価試験を行なった。電池特性の評価結果を表 1 および表 2 に示す。

表 1 および表 2 に示されるように、鱗片状被覆黒鉛粉と黒鉛質材料 C を単に混合した場合、初回充放電効率およびサイクル特性の改善効果が不十分であった。破碎により反応活性面が露出し、電解液と接することで反応を生じ、生成物が抵抗となるためと考えられる。

(実施例 9)

得られる複合黒鉛質材料 100 質量部の質量組成割合が、結晶性の低い黒鉛質材料からなる付着剤 A：鱗片状黒鉛材料 B（鱗片状天然黒鉛粉破碎）：造粒黒鉛質材料 C：微小黒鉛粒子（ケッチェンブラック 平均粒子径 40 nm）= 3.5：1：94.5：1 となるようにしたことを除いて、実施例 1 と同様に複合黒鉛質材料を調整し、実施例 1 と同様に負極及び評価電池を作成して、実施例 1 と同様に評価試験を行った。

実施例 2～6、8、9 で得られた複合黒鉛質材料は、図 1 に示すように鱗片状黒鉛材料 B の少なくとも一部が付着剤 A を介して黒鉛質材料 C に突起状に付着していた。

また、実施例 7 は、図 4 に示すように、鱗片状黒鉛材料 B 44 が屈曲していることによって、鱗片状黒鉛材料 B 44 は黒鉛質材料 C 42 に突起状に付着していると言える。

[0073]

[表1]

表1

表1	付着剤(A)		鱗片状黒鉛材料(B)			黒鉛質材料(C)			微小黒鉛粒子 複合黒鉛質 材料中の割合 (質量%)	炭素繊維 複合黒鉛 質材料中の 割合 (質量%)	複合黒鉛質材 平均粒子 径(μm)
	前駆体 種類	複合黒鉛 質材料中の 割合 (質量%)	平均粒子 径(μm)	平均アス ペクト比	複合黒鉛 質材料中の 割合 (質量%)	Tap密度 (g/cm^3)	平均粒子 径(μm)	平均アス ペクト比	複合黒鉛 質材料中の 割合 (質量%)		
実施例1	コルタービッチ	3.5	4	35	1	0.32	18	1.4	95.5	—	18
実施例2	コルタービッチ	3.5	4	35	10	0.32	18	1.4	86.5	—	19
実施例3	コルタービッチ	3.5	4	35	25	0.32	18	1.4	71.5	—	19
実施例4	コルター	3.5	4	35	1	0.32	18	1.4	95.5	—	18
実施例5	コルタービッチ	3.5	10	35	1	0.35	18	1.4	95.5	—	18
実施例6	コルタービッチ	3.5	15	35	1	0.38	18	1.4	95.5	—	18
実施例7	コルタービッチ	3.5	4	35	1	0.20	18	1.4	95.5	—	18
実施例8	コルタービッチ	3.5	4	35	1	0.32	18	1.4	95.5	—	18
実施例9	コルタービッチ	3.5	4	35	1	0.32	18	1.4	94.5	1	18
比較例1	コルタービッチ	3.5	—	—	—	—	18	1.4	96.5	—	18
比較例2	コルタービッチ	3.5	—	—	—	—	18	1.4	95.5	1	18
比較例3	コルタービッチ	3.5	4	35	40	0.32	18	1.4	56.5	—	20
比較例4	コルタービッチ	3.5	6	35	1	0.32	15	1.4	95.5	—	15
比較例5	—	—	4	35	1	0.32	18	1.4	99.0	—	18
比較例6	コルタービッチ	25	4	35	1	0.32	18	1.4	74.0	—	18
比較例7	—	—	4	35	45*	0.32	18	1.4	95.5	—	—

*: 鱗片状被覆黒鉛

[0074]

[表2]

表2

表2	製造方法	リチウムイオン二次電池特性				
		放電容量 (mAh/g)	初期充放 電効率(%)	急速充 電率(%)	急速放 電率(%)	サイクル 特性(%)
実施例1	ニーダー	364	94.1	73	96	95
実施例2	ニーダー	363	94.0	74	95	94
実施例3	ニーダー	363	93.9	74	94	94
実施例4	ニーダー	364	93.8	72	90	91
実施例5	ニーダー	364	93.9	72	90	90
実施例6	ニーダー	364	94.0	72	90	90
実施例7	ニーダー	364	94.1	74	95	97
実施例8	メカノ	364	94.0	74	97	94
実施例9	ニーダー	364	93.9	74	97	96
比較例1	ニーダー	365	94.0	65	82	80
比較例2	ニーダー	365	94.0	69	88	94
比較例3	ニーダー	364	93.5	68	87	85
比較例4	ニーダー +粉砕	364	93.2	70	88	86
比較例5	メカノ	364	92.2	66	80	80
比較例6	メカノ	359	92.2	68	88	83
比較例7	混合	364	92.2	68	86	87

[0075] 表2中、製造方法の欄の「ニーダー」は混合工程において二軸式加熱ニーダーが使用されたことを意味する。「メカノ」は混合工程後、メカノケミカル処理工程を行ったことを意味する。比較例4の「ニーダー+粉砕」は、混合工程において二軸式加熱ニーダーを使用して混合を行い、得られた複合黒鉛質材料を粉砕したことを意味する。比較例7の「混合」は比較例4と同様である。

産業上の利用可能性

[0076] 本発明の複合黒鉛質材料は、搭載する機器の小型化および高性能化に有効に寄与するリチウムイオン二次電池の負極材料に用いることができる。

符号の説明

- [0077] 1 外装カップ
2 作用電極（負極）
3 外装缶

- 4 対極（正極）
- 5 セパレータ
- 6 絶縁ガasket
- 7 a、7 b 集電体
- 8 電池
- 10 複合黒鉛質材料
- 12 付着剤 A
- 14～18 鱗片状黒鉛材料 B
- 19 黒鉛質材料 C
- 30 複合黒鉛質材料
- 32 黒鉛質材料 C
- 34、36、38 鱗片状黒鉛材料 B
- 40 複合黒鉛質材料
- 42 黒鉛質材料 C
- 44 鱗片状黒鉛材料 B

請求の範囲

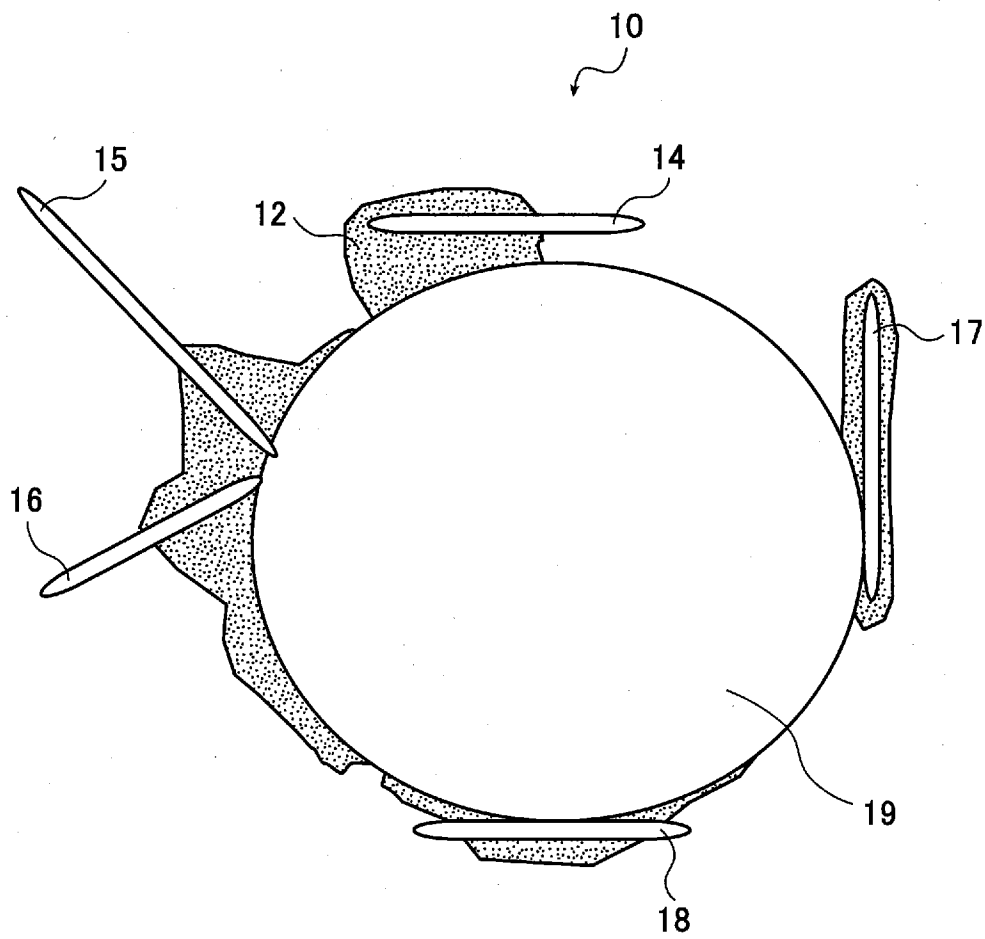
- [請求項1] 炭素質材料および／または結晶性が低い黒鉛質材料からなる付着剤 A、
鱗片状黒鉛材料 B、ならびに、
球状化または略球状化された黒鉛質材料 C から構成される複合黒鉛質材料であって、
前記鱗片状黒鉛材料 B の少なくとも一部が前記付着剤 A を介して前記黒鉛質材料 C に突起状に付着し、
前記付着剤 A、前記鱗片状黒鉛材料 B、前記黒鉛質材料 C の全量に対し、
前記付着剤 A の含有量が 0.1 ～ 20 質量%、
前記鱗片状黒鉛材料 B の含有量が 0.05 質量%以上 30 質量%未満、
前記黒鉛質材料 C の含有量が 99.8 ～ 50 質量%であり、
かつ、破砕面を有しないこと特徴とする複合黒鉛質材料。
- [請求項2] 前記鱗片状黒鉛材料 B の平均粒径が前記黒鉛質材料 C の平均粒径の 1%以上 80%未満であること特徴とする請求項 1 に記載の複合黒鉛質材料。
- [請求項3] 前記鱗片状黒鉛材料 B および／または前記黒鉛質材料 C を前記付着剤 A で処理する混合処理工程の後に、粉砕工程を有さない製造方法によって製造される、請求項 1 または 2 に記載の複合黒鉛質材料。
- [請求項4] リチウムイオン二次電池用負極用である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の複合黒鉛質材料。
- [請求項5] 請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の複合黒鉛質材料を含有するリチウムイオン二次電池用負極材料。
- [請求項6] 請求項 5 に記載の負極材料を含有するリチウムイオン二次電池負極。
- [請求項7] 請求項 6 に記載のリチウムイオン二次電池負極を有するリチウムイ

オン二次電池。

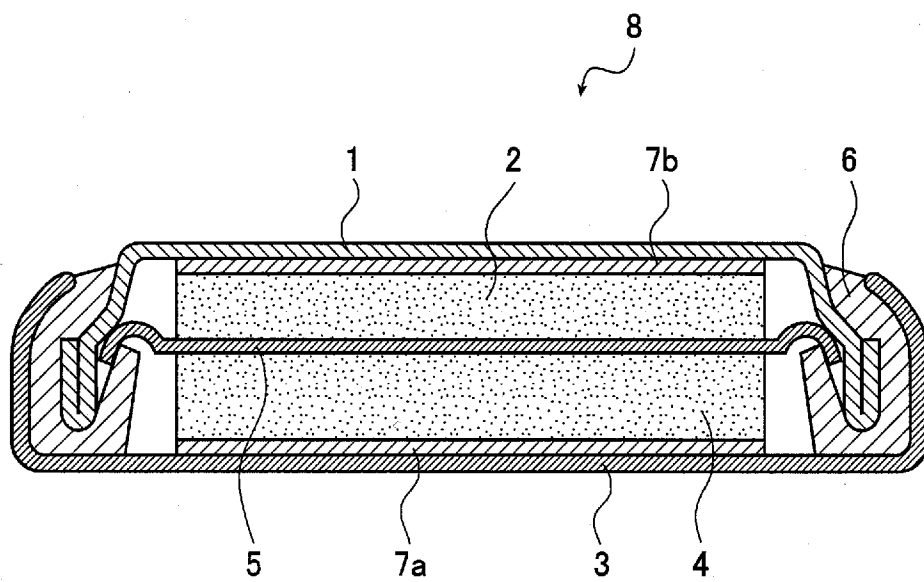
[請求項8] 炭素質材料および／または結晶性が低い黒鉛質材料からなる付着剤 A、又は、前記付着剤 A の前駆体、
鱗片状黒鉛材料 B ならびに
球状化または略球状化された黒鉛質材料 C を混合して混合物を得る混合工程と、
前記混合工程で得られた混合物を 700～3300℃で熱処理して、請求項 1 または 2 に記載の複合黒鉛質材料を得る熱処理工程とを有する複合黒鉛質材料の製造方法。

[請求項9] 炭素質材料および／または結晶性が低い黒鉛質材料からなる付着剤 A、又は、前記付着剤 A の前駆体、
鱗片状黒鉛材料 B ならびに
球状化または略球状化された黒鉛質材料 C を混合して混合物を得る混合工程と、
前記混合工程で得られた混合物をメカノケミカル処理するメカノケミカル処理工程と、
前記メカノケミカル処理工程で得られたメカノケミカル処理品を 700～3300℃で熱処理して、請求項 1 または 2 に記載の複合黒鉛質材料を得る熱処理工程とを有する複合黒鉛質材料の製造方法。

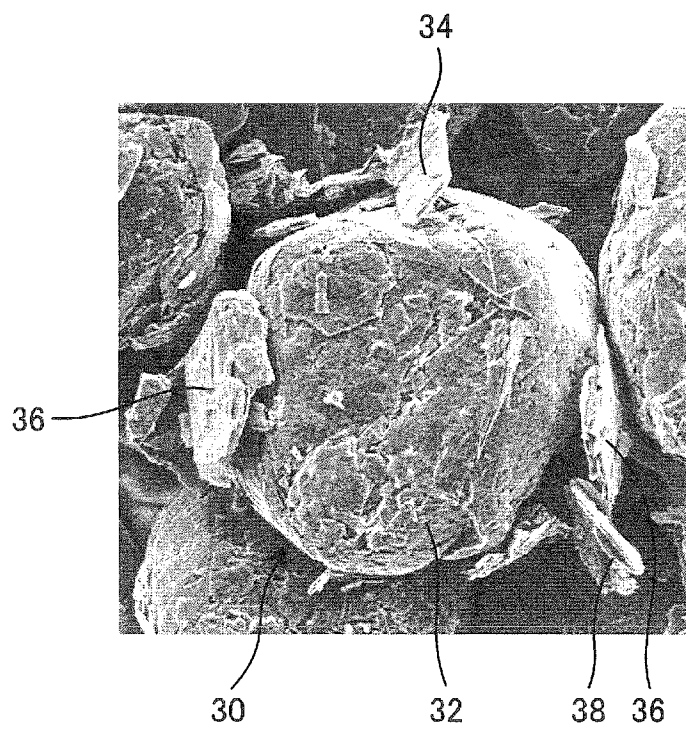
[図1]



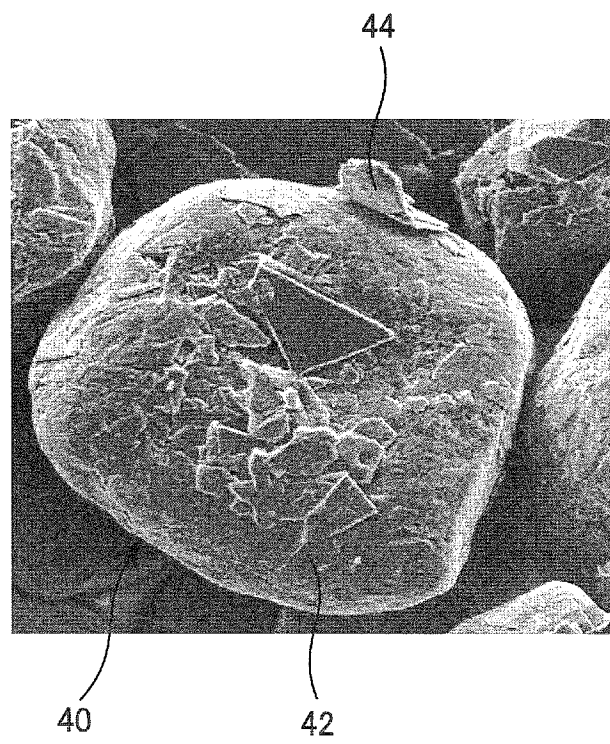
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/002773

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/587(2010.01) i, C01B31/04(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)

H01M4/587, C01B31/04, H01M4/36

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 Y	JP 2004-214192 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 29 July 2004 (29.07.2004), paragraphs [0022] to [0036]; fig. 1 & US 2004/0137328 A1 & KR 10-0477970 B1 & CN 1516305 A & KR 10-2004-0057416 A	1-7 8, 9
Y	JP 2003-272630 A (Denso Corp.), 26 September 2003 (26.09.2003), paragraphs [0019], [0023] (Family: none)	1-9
Y	JP 2004-127723 A (The Kansai Coke and Chemicals Co., Ltd.), 22 April 2004 (22.04.2004), claims; paragraph [0030] (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* 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
26 July, 2013 (26.07.13)

Date of mailing of the international search report
06 August, 2013 (06.08.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/002773

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/049199 A1 (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 28 April 2011 (28.04.2011), paragraphs [0048], [0050], [0081] & JP 2011-184293 A & US 2012/0045642 A1 & EP 2418172 A1 & CN 102196994 A & KR 10-2011-0053464 A	1-9
A	JP 2010-526409 A (LS Mtron Ltd.), 29 July 2010 (29.07.2010), claims; paragraphs [0029] to [0030] & WO 2008/136561 A1 & KR 10-0817977 B1	1-9
A	JP 2001-148241 A (Sony Corp.), 29 May 2001 (29.05.2001), paragraph [0127] (Family: none)	1-9
A	JP 2003-128405 A (Kabushiki Kaisha SEC), 08 May 2003 (08.05.2003), claims (Family: none)	1-9

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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 請求項の番号
X Y	JP 2004-214192 A (三星エスディアイ株式会社) 2004. 07. 29, 【0022】 - 【0036】, 図 1 & US 2004/0137328 A1 & KR 10-0477970 B1 & CN 1516305 A & KR 10-2004-0057416 A	1-7 8, 9
Y	JP 2003-272630 A (株式会社デンソー) 2003. 09. 26, 【0019】, 【0023】 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2004-127723 A (関西熱化学株式会社) 2004. 04. 22, 特許請求の 範囲, 【0030】 (ファミリーなし)	1-9

☒ 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

2 6 . 0 7 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 8 . 2 0 1 3

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

松嶋 秀忠

4 X

9 8 3 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

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	WO 2011/049199 A1 (昭和電工株式会社) 2011. 04. 28, [0048], [0050], [0081] & JP 2011-184293 A & US 2012/0045642 A1 & EP 2418172 A1 & CN 102196994 A & KR 10-2011-0053464 A	1-9
A	JP 2010-526409 A (エルエス エムトロン リミテッド) 2010. 07. 29, 特許請求の範囲, 【0029】 - 【0030】 & WO 2008/136561 A1 & KR 10-0817977 B1	1-9
A	JP 2001-148241 A (ソニー株式会社) 2001. 05. 29, 【0127】 (ファ ミリーなし)	1-9
A	JP 2003-128405 A (株式会社エスイーシー) 2003. 05. 08, 特許請求 の範囲 (ファミリーなし)	1-9