

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580022371.9

[51] Int. Cl.

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/58 (2006.01)

H01M 10/40 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 2 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 100464446C

[22] 申请日 2005.6.24

[21] 申请号 200580022371.9

[30] 优先权

[32] 2004.6.30 [33] JP [31] 193359/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/011641 2005.6.24

[87] 国际公布 WO2006/003849 日 2006.1.12

[85] 进入国家阶段日期 2006.12.30

[73] 专利权人 三菱化学株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 布施亨 宇尾野宏之 山口庆太

镰田富行

[56] 参考文献

JP10-334915A 1998.12.18

JP7-245098A 1995.9.19

JP2003-168433A 2003.6.13

审查员 王兴娟

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

代理人 丁香兰 李建忠

权利要求书 3 页 说明书 34 页

[54] 发明名称

锂二次电池用负极材料及其制备方法和使用该材料的锂二次电池用负极和锂二次电池

[57] 摘要

本发明提供锂二次电池用负极材料及其制备方法和使用该材料的锂二次电池用负极和锂二次电池。该负极材料可以以低成本制备，并且，甚至当以高电极密度使用时，也能生产各种电池特性的平衡优异的锂二次电池。该负极材料含有石墨粉末，该石墨粉末具有 $0.80\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.35\text{g}/\text{cm}^3$ 的振实密度、 $0 \sim 0.01$ 的表面官能团量 O/C 值、 $2.5\text{m}^2/\text{g} \sim 7.0\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积和 $0.02 \sim 0.05$ 的喇曼 R 值。

1. 一种锂二次电池用负极材料，所述锂二次电池用负极材料包含石墨粉末（A），所述石墨粉末（A）具有 $0.8 \text{ g/cm}^3 \sim 1.35 \text{ g/cm}^3$ 的振实密度、 $0 \sim 0.01$ 的表面官能团量 O/C 值、 $2.5 \text{ m}^2/\text{g} \sim 7.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积和 $0.02 \sim 0.05$ 的喇曼 R 值，

其中，表面官能团量 O/C 值是由根据 X 射线光电子光谱分析的 C1s 和 O1s 的光谱峰面积得到的 O 和 C 的原子浓度比 O/C，即 O 的原子浓度 / C 的原子浓度，和

喇曼 R 值是根据喇曼光谱分析的 1580 cm^{-1} 附近的峰 P_A 的强度 I_A 与 1360 cm^{-1} 附近的峰 P_B 的强度 I_B 之间的强度比 R，即 $R = I_B / I_A$ 。

2. 如权利要求 1 所述的锂二次电池用负极材料，其中，
所述石墨粉末（A）的体积平均粒径为 $10 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ ，和
所述石墨粉末（A）的基于体积的 90% 粒径与基于体积的 10% 粒径的比 d_{90}/d_{10} 为 $1.5 \sim 4.0$ 。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的锂二次电池用负极材料，其中，所述石墨粉末（A）通过处理天然石墨来制备。

4. 一种锂二次电池用负极材料，所述锂二次电池用负极材料包含：
权利要求 1～3 中任一项所述的负极材料；和
选自由天然石墨、人造石墨、包覆无定形材料的石墨、包覆树脂的石墨和无定形炭组成的组中的至少一种碳材料（B）；

其中所述碳材料（B）与所述石墨粉末（A）和所述碳材料（B）的总量的比为 5 重量%～95 重量%。

5. 如权利要求 4 所述的锂二次电池用负极材料，其中，
所述碳材料（B）是选自由下列材料组成的组中的至少一种碳材料：
(i) 天然石墨颗粒部分地或整体地被经过热处理的粘合剂包覆的碳材料，所述粘合剂是可石墨化的含碳材料；和
(ii) 天然石墨颗粒之间用经过热处理的粘合剂相互粘结的碳材料，所述粘合剂是可石墨化的含碳材料，且

所述碳材料(B)与所述石墨粉末(A)和所述碳材料(B)的总量的比为10重量%~90重量%。

6. 一种制备锂二次电池用负极材料的方法, 其中在1600~3200℃的温度下对具有 $0.8 \text{ g/cm}^3 \sim 1.35 \text{ g/cm}^3$ 的振实密度、 $3.5 \text{ m}^2/\text{g} \sim 11.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积和 2.25 g/cm^3 以上的真密度的天然石墨进行热处理, 以制备石墨粉末(A), 所述石墨粉末(A)具有 $0.8 \text{ g/cm}^3 \sim 1.35 \text{ g/cm}^3$ 的振实密度、0~0.01的表面官能团量O/C值、 $2.5 \text{ m}^2/\text{g} \sim 7.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积和0.02~0.05的喇曼R值,

其中, 表面官能团量O/C值是由根据X射线光电子光谱分析的C1s和O1s的光谱峰面积得到的O和C的原子浓度比O/C, 即O的原子浓度/C的原子浓度, 和

喇曼R值是根据喇曼光谱分析的 1580 cm^{-1} 附近的峰 P_A 的强度 I_A 与 1360 cm^{-1} 附近的峰 P_B 的强度 I_B 之间的强度比R, 即 $R=I_B/I_A$ 。

7. 如权利要求6所述的制备锂二次电池用负极材料的方法, 其中所述天然石墨是球形化的石墨粉末。

8. 如权利要求6或7所述的制备锂二次电池用负极材料的方法, 其中, 将所述热处理后的石墨粉末(A)与选自由天然石墨、人造石墨、包覆无定形材料的石墨、包覆树脂的石墨和无定形炭组成的组中的至少一种碳材料(B)混合, 使得所述碳材料(B)与所述石墨粉末(A)和所述碳材料(B)的总量的比为5重量%~95重量%。

9. 如权利要求8所述的制备锂二次电池用负极材料的方法, 其中, 所述碳材料(B)是选自由下列材料组成的组中的至少一种碳材料:

(i) 天然石墨颗粒部分地或整体地被经过热处理的粘合剂包覆的碳材料, 所述粘合剂是可石墨化的含碳材料; 和

(ii) 天然石墨颗粒之间用经过热处理的粘合剂相互粘结的碳材料, 所述粘合剂是可石墨化的含碳材料, 且

所述碳材料(B)与所述石墨粉末(A)和所述碳材料(B)的总量的比为10重量%~90重量%。

10. 一种锂二次电池用负极, 所述负极包括:

集电体；和

形成于所述集电体上的活性物质层，所述活性物质层含有权利要求1~5中任一项所述的锂二次电池用负极材料。

11. 一种锂二次电池用负极，所述锂二次电池用负极包括：

集电体；和

形成于所述集电体上的活性物质层，所述活性物质层含有由权利要求6~9中任一项所述的方法制备的锂二次电池用负极材料。

12. 一种锂二次电池，所述锂二次电池包括：

能吸收和释放锂离子的正极和负极；和

电解质；

其中所述负极是权利要求10或11所述的锂二次电池用负极。

锂二次电池用负极材料及其制备方法和 使用该材料的锂二次电池用负极和锂二次电池

技术领域

本发明涉及一种锂二次电池用负极材料及其制备方法，还涉及使用该材料的锂二次电池用负极和锂二次电池。更具体地说，本发明涉及以下锂二次电池用负极材料和制备该方法的方法，以及使用该材料的锂二次电池用负极和锂二次电池，所述锂二次电池用负极材料用石墨粉末制备，甚至在以高电极密度使用时，也能提供优异的各种电池特性的平衡。

背景技术

近年来，随着电子设备的小型化，增加了对高容量二次电池的需求。与镍-镉和镍-氢电池相比，具有更高能量密度的非水性溶剂锂二次电池受到人们的注意。尽管已经进行了许多研究来增加电池容量，但是，为了获得高性能的电池，需要进一步增加电池容量。

作为锂二次电池的负极材料，目前已经研究过无定形炭、人造石墨和天然石墨等。

为了进一步增加电池容量，需要确立一种简便而廉价的材料制备方法，该材料在电极形成时的压制负荷小，且能够以高电极密度使用。

与人造石墨相比，天然石墨不但因为其发达的石墨晶体结构而表现出接近理论容量的大放电容量，而且在电极形成时天然石墨的压制负荷小，并且天然石墨廉价，基于这些原因，天然石墨已经被广泛使用。尽管具有上述优异的性能，但是，仍需要对天然石墨作进一步研究，以便确立一种简便而廉价地制备负极材料的方法，该负极材料可在高电极密度下使用，从而提高电池容量。

在这种情况下，专利文献1公开了这样一种方法：对高结晶度的天然石墨在2400℃以上的温度和氮气或氩气气氛下进行提纯处理，从而制备一

种具有优异的循环特性和储存特性的天然石墨负极材料。

专利文献 2 公开道,对具有高结晶度的天然石墨或人造石墨进行机械能处理,以制成呈圆形的颗粒,其破碎表面具有一定程度的各向同性,由此制得填充性高、容量大以及负荷特性和循环特性优异的电极。该文献还公开道,当经过机械能处理的产品表现出低于 2.25 g/cm^3 的真密度和不充分的结晶度时,将该产品进一步在 2000°C 以上进行热处理,以提高其结晶度。

专利文献 3 公开道,对具有预定范围内的平均粒径的天然石墨在 2000°C 以上的温度下进行再加热处理,使得该再热处理的产品表现出处于预定范围内的根据使用氩离子激光的喇曼光谱分析得到的喇曼 R 值和峰半值宽度,从而制得具有优异的负荷特性的负极材料。

专利文献 1: 特许第 3188032 号公报

专利文献 2: 特开 2000-223120 号公报

专利文献 3: 特开平 11-25979 号公报

发明内容

本发明解决的问题

随着电池容量的进一步增加,需要能够以例如 1.6 g/cm^3 以上的较高电极密度使用的负极材料。但是,具有这样高的电极密度的负极存在以下问题 1)~4)。

1) 由于与电解液反应,负极的不可逆容量增加,促进了正极活性物质中锂的消耗,从而降低了电池容量。

2) 负极内的孔体积减少,导致负荷特性降低。

3) 负极中的石墨颗粒易于与集电体平行地取向,与锂产生石墨层间化合物,从而加速电极膨胀。结果,可填充在单位体积中的活性物质的量降低,从而降低了电池容量。

4) 活性物质的表面晶体的破坏导致与电解液反应和促使气体产生,这引起电池膨胀和气体滞留在电极之间,导致有效反应面积减少,从而降低电池容量。

因此,为了进一步增加锂二次电池的容量,不仅需要负极材料表现出更大的活性物质容量,而且可以以更高的电极密度使用。非常希望的负极材料是,该负极材料能够甚至在高的电极密度下使用,以提供例如充放电效率的稳定性、负荷特性的稳定性以及抑制电池充电时的电池膨胀和气体产生增加等各种电池特性的平衡优异的锂二次电池。

对比之下,根据专利文献1的技术,当以高电极密度使用不进行球形化处理的例如片状石墨等天然石墨时,电极内的孔减少,从而晶体可能在一个方向上取向,导致负荷特性下降。专利文献1根本没有阐述怎样解决该问题。

根据专利文献2的技术,尤其是当颗粒表面的石墨晶体被损坏时,球形化处理高结晶度的天然或人造石墨可以增加喇曼R值。因此,球形化的产物具有更大的BET比表面积和更高的与电解液的反应性,使充放电效率下降和气体产生增加。

专利文献2还公开道,具有低于 2.25 g/cm^3 的真密度和低结晶度的石墨应该在 2000°C 以上进行热处理以提高其结晶度。但是,该文献根本没有阐述球形化后具有 2.25 g/cm^3 以上的高真密度的石墨需要热处理,也没有阐述石墨材料的表面官能团量。

根据专利文献3的技术,当使用高结晶度的片状天然石墨时,得到的电极活性物质具有低的取向比,从抑制电池充电时的电池膨胀的角度看,是不满意的。也就是说,当把甚至具有高结晶度和大容量的常规石墨材料用作在例如 1.6 g/cm^3 以上的高电极密度下的负极活性物质时,得到的电极具有少量的孔,以致晶体易于在一个方向上取向。因此,该技术不能同时得到高的充放电效率、高的负荷特性、电池充电时膨胀的控制以及气体产生量的降低。

基于上述问题完成了本发明。本发明的目的是提供一种由石墨粉末制成的负极材料,甚至在以高电极密度使用该负极材料时,也可以制备各种电池特性的平衡优异的锂二次电池,例如电极形成时的压制负荷小,具有大的放电容量和高的充放电效率,负荷特性优异,电池充电时仅表现出少量膨胀,而且仅产生少量气体。本发明的其他目的是提供一种高效廉价的

制备该负极材料的方法，并提供使用所述材料的锂二次电池用负极和锂二次电池。

解决问题的方法

发明人对由石墨粉末制成的负极材料进行了认真研究，结果发现，可以使用振实密度、喇曼 R 值和 BET 比表面积均在预定范围内的石墨粉末作负极材料，甚至以高电极密度使用时，也可以制备各种电池特性的平衡优异的锂二次电池，例如电极形成时的压制负荷小，具有大的放电容量和高的充放电效率，负荷特性优异，电池充电时仅表现出少量膨胀，且仅产生少量气体。发明人还发现，用在预定范围内的温度下热处理振实密度、BET 比表面积和真密度均在预定范围内的天然石墨的方法可以高效、低成本、稳定地制备上述负极材料。这样，发明人完成了本发明。

本发明的一方面提供一种锂二次电池用负极材料，所述负极材料包含石墨粉末(A)，所述石墨粉末(A)具有 $0.8 \sim 1.35 \text{ g/cm}^3$ 的振实密度、 $0 \sim 0.01$ 的表面官能团量 O/C 值、 $2.5 \text{ m}^2/\text{g} \sim 7.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积和 $0.02 \sim 0.05$ 的喇曼 R 值。

根据下列方法测定表面官能团量 O/C 值和喇曼 R 值。

• 表面官能团量 O/C 值:

表面官能团量 O/C 值是由根据 X 射线光电子光谱分析的 C1s 和 O1s 的光谱峰面积得到的原子浓度比 O/C (O 的原子浓度/C 的原子浓度)。

• 喇曼 R 值:

喇曼 R 值是根据喇曼光谱分析的 1580 cm^{-1} 附近的峰 P_A 的强度 I_A 与 1360 cm^{-1} 附近的峰 P_B 的强度 I_B 之间的强度比 R ($R=I_B/I_A$)。

本发明的另一个方面提供一种制备锂二次电池用负极材料的方法，其中，在 $1600 \sim 3200^\circ\text{C}$ 的温度下热处理具有 $0.8 \text{ g/cm}^3 \sim 1.35 \text{ g/cm}^3$ 的振实密度、 $3.5 \text{ m}^2/\text{g} \sim 11.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积和 2.25 g/cm^3 以上的真密度的天然石墨，以制备具有 0.01 以下的表面官能团量 O/C 值的石墨粉末(C)。

本发明的再一个方面提供一种锂二次电池用负极，所述负极包括集电体和在该集电体上形成的活性物质层，所述活性物质层含有上述负极材料或根据上述方法制备的负极材料。

本发明的再一个方面提供一种锂二次电池，所述锂二次电池包括：能吸收和释放锂离子的正极和负极；和电解质；其中，所述负极是上述负极。

发明效果

甚至当以高电极密度使用时，本发明的锂二次电池用负极材料也能提供各种电池特性的平衡优异的锂二次电池。

另外，由于本发明的制备锂二次电池用负极材料的方法使用天然石墨作为原料来进行热处理，所以该方法需要较少的步骤，能够以高产率高效低成本地制备上述锂二次电池用负极材料，该方法具有高度的工业实用性。

具体实施方式

下面详细地解释本发明。但是，本发明不局限于下列解释，在不脱离本发明的要旨的前提下可以进行许多修改。

1. 负极材料

本发明的锂二次电池用负极材料（此后称为“本发明的负极材料”）的特征在于满足下列性能的石墨粉末（A）。石墨粉末（A）可以单独地使用，或者如后所述，根据需要与其他碳材料（B）混合使用。

1-1. 石墨粉末

用作本发明的负极材料的石墨粉末（A）（此后称为“本发明的石墨材料”）具有 $0.8 \text{ g/cm}^3 \sim 1.35 \text{ g/cm}^3$ 的振实密度、 $0 \sim 0.01$ 的表面官能团量 O/C 值、 $2.5 \text{ m}^2/\text{g} \sim 7.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积和 $0.02 \sim 0.05$ 的喇曼 R 值。

（形状）

对于本发明的石墨材料的形状没有特别的限定，例如为球形和椭圆形。

（圆形度）

对于本发明的石墨材料的圆形度没有特别的限定，圆形度在通常 0.90 以上，优选 0.92 以上和通常 0.96 以下，优选 0.95 以下的范围内。圆形度低于上述范围的材料在颗粒间具有少量的空隙，从而降低了负荷特性。另一方面，圆形度超过上述范围的材料在制备时需要强烈的或长时间的球形化，这将不利地造成生产成本较高。

可以使用流动式粒子像分析仪（例如 Sysmex Corporation 生产的 FPIA）根据下列程序测定圆形度（与颗粒面积相等的圆的周长/颗粒的周长）：将 0.2 g 测定对象（这里即为石墨材料）与作为表面活性剂的聚氧乙烯(20)山梨糖醇酐单月桂酸酯的 0.2 体积%的水溶液（约 50 ml）混合，在用 28 kHz 的超声波以 60 W 的输出功率照射该混合物 1 分钟之后，指定检测范围为 0.6~40 μm ，测定直径在 10~40 μm 范围内的颗粒，从而确定圆形度。

（振实密度）

本发明的石墨材料的振实密度在通常 0.8 g/cm^3 以上，优选 0.9 g/cm^3 以上，进一步优选 0.95 g/cm^3 以上和通常 1.35 g/cm^3 以下，优选 1.2 g/cm^3 以下的范围内。振实密度低于上述范围时，在作为负极材料的情况下难以提高填充密度，因而难以制备大容量的电池。另一方面，振实密度超过上述范围时，电极中的颗粒间的空隙过少，难以确保颗粒间的足够的导电性，从而难以得到理想的电池特性。

根据下列程序测定振实密度：通过 300 μm 孔的筛子使测定对象（这里即为石墨材料）落到 20 cm^3 体积的振实池中以充满该池，然后使用粉末密度测定仪（例如 Seishin Enterprise Co., Ltd.生产的 Tap Denser）以 10 mm 的冲程冲击 1000 次，从而确定振实密度。

（表面官能团量 O/C 值）

根据 X 射线光电子光谱（XPS）测定的本发明的石墨材料的表面官能团量 O/C 值为通常 0 以上和通常 0.01 以下，优选 0.004 以下。O/C 值超过上述范围的材料由于颗粒表面上的官能团量过量，所以表现出高的与电解液的反应性，从而可能使气体产生量增加。

表面官能团量 O/C 值是指存在在例如石墨材料等材料表面上的氧与碳的原子浓度比，表示例如羧基、酚式羟基和羰基等官能团在表面上的存在量。表面官能团量 O/C 值大的碳材料具有结合在例如颗粒表面的碳微晶端面上的含氧表面官能团。

可以根据下列程序测定石墨材料的表面官能团量 O/C 值：依据 X 射线光电子光谱测定 C1s 和 O1s 光谱，以光谱的峰面积为基础，得到 C 和 O

之间的原子浓度比即 $O/C\{(O \text{ 的原子浓度})/(C \text{ 的原子浓度})\}$ ，以此作为 O/C 值。

对测定程序没有限制，例如可以使用以下具体测定程序。

根据下列程序，使用 X 射线光电子光谱仪（例如 ULVAC-PHI, Inc. 生产的 ESCA）进行 X 射线光电子光谱的测定：将测定对象（这里即为石墨材料）放在样品台上，使对象的表面平坦，然后使用铝 $K\alpha$ 射线作为 X 射线源，通过多元（multiplex）测定来测定 $C1s$ （280～300 eV）和 $O1s$ （525～545 eV）光谱。在将所得 $C1s$ 峰尖充电校正到 284.3 eV 之后，计算 $C1s$ 和 $O1s$ 光谱的峰面积，然后乘以仪器灵敏度系数，从而分别得到 C 和 O 的表面原子浓度。计算得到 C 和 O 的原子浓度之间的比即 $O/C\{(O \text{ 的原子浓度})/(C \text{ 的原子浓度})\}$ ，以此作为石墨材料的表面官能团量 O/C 值。

（BET 比表面积）

依据 BET 方法测定的本发明的石墨材料的比表面积在通常 $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上，优选 $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上和通常 $7.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下，优选 $5.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下的范围内。当比表面积低于上述范围的材料用作负极材料时，可能使充电时的锂的包藏性变差，使锂沉积在电极表面，从安全角度看，这是不利的。另一方面，当比表面积超过上述范围的材料用作负极材料时，可能增加与电解液的反应性，产生大量气体，难以提供有利的电池。

使用表面积分析仪（例如大仓理研生产的全自动表面积测定装置）根据下列程序测定 BET 比表面积：在 350°C 和氮气流下预干燥测定对象（这里即为石墨材料）15 分钟，然后用氮气与氦气的混合气，其中氮气与大气压的相对压力准确地调节到 0.3，按照使用气体流动法的氮气吸附 BET 单点方法测定，从而得到 BET 比表面积。

（喇曼 R 值，喇曼半值宽度）

依据喇曼法测定的本发明的石墨材料的喇曼 R 值在通常 0.02 以上，优选 0.03 以上和通常 0.05 以下，优选 0.04 以下的范围内。喇曼 R 值低于上述范围的材料在颗粒表面具有过高的结晶度，所以在高密度地使用时，晶体易于与电极板平行地取向，从而可能致使负荷特性下降。另一方面，喇曼 R 值超过上述范围的材料在颗粒表面具有杂乱的晶体，所以与电解液

的反应性可能增加，从而使效率降低或气体产生增加。

尽管不特别地限定本发明的石墨材料的喇曼半值宽度，但是它在通常 18.0 以上，优选 19.0 以上和通常 22.5 以下，优选 21.5 以下的范围内。喇曼半值宽度低于上述范围的材料在颗粒表面具有过高的结晶度，所以在高密度地使用时，晶体可能与电极板平行地取向，从而可能致使负荷特性下降。另一方面，喇曼半值宽度超过上述范围的材料在颗粒表面具有杂乱的晶体，使得与电解液的反应性可能增加，从而可能使效率降低或气体产生增加。

使用喇曼光谱仪（例如日本分光社生产的喇曼光谱仪）根据下列程序进行喇曼测定：将测定对象（这里即为石墨材料）样品自然下落到测定池中以便使用样品充满该池，然后用氦离子激光束照射池中的样品表面，同时在垂直于激光束的平面上旋转该池，由此进行测定。

以所得喇曼光谱为基础，测定 1580 cm^{-1} 附近的峰 P_A 的强度 I_A 和 1360 cm^{-1} 附近的峰 P_B 的强度 I_B ，计算得到强度比 R ($R=I_B/I_A$)，以此作为石墨材料的喇曼 R 值。

另外，以所得喇曼光谱为基础，测定得到 1580 cm^{-1} 附近的峰 P_A 的半值宽度，以此作为石墨材料的喇曼半值宽度。

这里的喇曼测定条件的例子如下。

- 氦离子激光的波长：514.5 nm
- 样品上的激光功率：15~25 mW
- 分辨率： $10\sim 20\text{ cm}^{-1}$
- 测定范围： $1100\text{ cm}^{-1}\sim 1730\text{ cm}^{-1}$
- R 值和半值宽度的分析：背景处理，光滑处理（简单平均，卷积运算 5 个点）

（体积平均粒径，90%粒径与 10%粒径之间的比）

尽管对本发明的石墨材料的体积平均粒径不特别地限定，但是它在通常 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上，优选 $14\text{ }\mu\text{m}$ 以上和通常 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下，优选 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下的范围内。当体积平均粒径低于上述范围的材料用作负极材料时易于聚集，在与粘合剂捏合时可能形成聚集体，所以通过涂布制备的电极不均匀。另一

方面,当体积平均粒径超过上述范围的材料作为负极材料,通过涂布制备电极时,可能产生不平整。

尽管对本发明的石墨材料的基于体积的 90%粒径与 10%粒径的比 (d_{90}/d_{10}) 不特别地限定,但是它在通常 1.5 以上,优选 1.7 以上和通常 4.0 以下,优选 2.5 以下的范围内。 d_{90}/d_{10} 比低于上述范围的石墨粉末具有窄的粒径分布,所以石墨颗粒间的电接触难以建立,从而循环特性变差。另一方面, d_{90}/d_{10} 比超过上述范围的材料在电极中没有充分的孔量,难以提供有利的电池特性。

根据下列程序测定体积平均粒径:将石墨粉末与作为表面活性剂的聚氧化乙烯(20)山梨糖醇酐单月桂酸酯的 2 体积%的水溶液(约 1 ml)混合,用离子交换水作为分散介质,使用激光衍射型粒径分布分析仪(例如堀场制作所生产的 LA-700)测定该混合物,从而得到体积平均粒径(中值粒径)。根据上述程序测定基于体积的 90%粒径与 10%粒径,可以采用其比值 (d_{90}/d_{10}) 作为 90%粒径与 10%粒径的比 (d_{90}/d_{10})。

(层间距)

尽管对根据 X 射线衍射测定的本发明的石墨材料的(002)面的层间距 d_{002} 不特别地限定,但是它为通常 0.3356 nm 以下,优选 0.3355 nm 以下。当层间距 d_{002} 超过该限值的即具有差的结晶度的材料用在电极生产中时,单位重量的活性物质的放电容量将降低。另一方面,层间距 d_{002} 的下限通常为 0.3354 nm 以上,以此作为理论限值。

尽管对根据 X 射线衍射测定的本发明的石墨材料的 c 轴方向的微晶尺寸 L_{c004} 不特别地限定,但是它通常为 90 nm 以上,优选 100 nm 以上。微晶尺寸 L_{c004} 低于该限值的材料用在电极制备中时,单位重量的活性物质具有小的放电容量。

可以采用根据日本炭素材料学会的学振法测定的值作为依据上述 X 射线衍射测定的层间距 d_{002} 和微晶尺寸 L_{c004} 。学振法不能分辨 100 nm (1000 Å) 以上的值,所以用 “> 1000 (Å)” 表示这样的值。

(电极形成时的活性物质的取向比)

当将本发明的石墨材料用作活性物质,形成电极密度在 $1.63 \pm 0.05 \text{ g/cm}^3$

即 $1.58 \text{ g/cm}^3 \sim 1.68 \text{ g/cm}^3$ 范围内的电极时, 电极中活性物质的取向比在通常 0.02 以上, 优选 0.03 以上, 更优选 0.04 以上和通常 0.09 以下, 优选 0.08 以下的范围内。当制备电池时使用活性物质取向比低于该范围的电极时, 在电池充电时会产生膨胀, 难以增加电极的单位体积的电池容量。另一方面, 在活性物质取向比超过该范围的电极中, 活性物质可能具有低的结晶度, 在电极形成时需要大的压制负荷量, 在压制过程之后难以增加电极的填充密度。

这里, 电极中活性物质取向比是指表示石墨晶体六边形网面沿电极厚度方向的取向程度的指标。取向比越高表示颗粒中石墨晶体的六边形网面的取向程度越低。

根据下列程序测定电极中活性物质取向比。

(1) 电极的制备:

将石墨材料与作为增稠剂的 CMC (羧甲基纤维素) 的水溶液和作为粘合剂树脂的 SBR (苯乙烯-丁二烯橡胶) 的水溶液混合, 使得相对于干燥后的石墨材料、CMC 和 SBR 的混合物总重量, CMC 和 SBR 含量均为 1 重量%。搅拌该混合物, 制成浆体形式, 然后用刮刀涂布在 $18 \mu\text{m}$ 厚的铜箔上。调节刀片的缝隙来限定涂布厚度, 使得干燥后电极重量 (不包括铜箔) 为 10 mg/cm^2 。然后在 80°C 下干燥该电极, 然后压制, 使得电极密度 (不包括铜箔) 为 $1.63 \pm 0.05 \text{ g/cm}^3$ 。

(2) 活性物质取向比的测定

利用 X 射线衍射对压制后的电极测定活性物质取向比。尽管不特别地限定测定方法, 但是标准方法如下: 得到表示 (110) 和 (004) 面的 X 射线衍射图, 通过作为曲线函数的非对称 Pearson VII 进行拟合, 以从该图中分离出峰。计算 (110) 面和 (004) 面的峰的积分强度。基于所得积分强度, 计算得到由 $(\text{(110) 面的积分强度})/(\text{(004) 面的积分强度})$ 表示的比, 以此作为电极中活性物质的取向比。

此处的 X 射线衍射的测定条件如下, 其中 2θ 表示衍射角:

- 靶: Cu ($K\alpha$ 射线) 石墨单色仪
- 缝隙:

发散缝隙=1 度

受光缝隙=0.1 mm

散射缝隙=1 度

• 测定区域和步进角度/测定时间:

(110) 面:

76.5 度 $\leq 2\theta \leq$ 78.5 度, 0.01 度/3 秒

(004) 面:

53.5 度 $\leq 2\theta \leq$ 56.0 度, 0.01 度/3 秒

• 样品制备:

用厚 0.1 mm 的双面胶带将电极固定在玻璃板上。

根据上面解释的方法, 利用 X 射线衍射可以测定以 $1.63 \pm 0.05 \text{ g/cm}^3$ 内的电极密度形成的电极的活性物质取向比。

(放电容量)

<锂二次电池形成时的放电容量>

当使用本发明的石墨材料作活性物质在集电体上形成活性物质层来制备负极时, 使用得到的负极的锂二次电池表现出例如 355 mAh/g 以上, 优选 360 mAh/g 以上的放电容量。放电容量低于该限值的电池难以改进电池容量。优选放电容量尽可能地大, 但是最大值通常为约 370 mAh/g。

对测定放电容量的方法不特别地限定。测定的标准方法解释如下。

首先, 制作使用石墨材料的电极。使用铜箔作集电体, 在该集电体上形成活性物质层, 由此得到电极。用石墨材料和作为粘合剂树脂的苯乙烯-丁二烯橡胶 (SBR) 的混合物形成活性物质层。相对于电极的重量, 将粘合剂树脂的量调节为 1 重量%。将电极密度调节为 $1.45 \text{ g/cm}^3 \sim 1.95 \text{ g/cm}^3$ 范围内的值。

使用包含所制备的电极和由金属锂制成的反电极的双极纽扣电池, 通过充放电试验测定放电容量。

双极纽扣电池可以包含任何电解液, 电解液的例子包括: DEC/EC 体积比=1/1~7/3 的碳酸亚乙酯 (EC) 和碳酸二乙酯 (DEC) 的混合液; 和 EMC/EC 体积比=1/1~7/3 的碳酸亚乙酯和碳酸甲·乙酯 (EMC) 的混合

液。

双极纽扣电池还可以包含任何隔板，隔板的例子为 $15\ \mu\text{m}\sim 35\ \mu\text{m}$ 厚的聚乙烯片材。

用这样制备的双极纽扣电池进行充放电试验以确定放电容量。具体地，用 $0.2\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度充电至相对于锂反电极为 $5\ \text{mV}$ ，然后用 $5\ \text{mV}$ 的恒定电压充电，直到电流值达到 $0.02\ \text{mA}$ ，在负极中掺杂锂，然后以 $0.4\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度放电至相对于锂反电极为 $1.5\ \text{V}$ 。重复该充放电循环 3 次，得到第 3 循环的放电值，以此作为放电容量。

1-2. 制备石墨粉末的方法

对制备石墨粉末 (A) (本发明的石墨材料) 的方法没有限定，可以使用任何方法。将制备方法中优选的例子解释如下。

具体地，本发明的锂二次电池用负极材料的制备方法（此后称为“本发明的制备方法”）如下：在 $1600^\circ\text{C}\sim 3200^\circ\text{C}$ 的温度下热处理天然石墨，该天然石墨具有 $0.8\ \text{g}/\text{cm}^3\sim 1.35\ \text{g}/\text{cm}^3$ 的振实密度、 $3.5\ \text{m}^2/\text{g}\sim 11.0\ \text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积和 $2.25\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上的真密度，由此制得经热处理的石墨粉末，该石墨粉末的表面官能团量 O/C 值为 0.01 以下。优选的是，作为原料的天然石墨是经过球形化处理的石墨粉末。

（原料）

本发明的制备方法使用天然石墨作原料。

具体地，天然石墨可以根据性状分类，类别有片状石墨 (Flake Graphite)、鳞状石墨 (Crystalline Graphite) 和土壤石墨 (Amorphous Graphite) (参见 SANGYO GIJUTSU CENTER 于 1974 年出版的“HUNRYUTAI PROCESS GIJUTSU SYUSEI”的石墨部分，以及 Noyes Publications 出版的“HAND BOOK OF CARBON, GRAPHITE, DIAMOND AND FULLERENES”)。鳞状石墨具有最高的结晶度，为 100%；片状石墨的结晶度第二，为 99.9%；土壤石墨的最低，为 28%。天然石墨的品质主要依赖于产地或它的矿脉。片状石墨主要产于马达加斯加、中国、巴西、乌克兰和加拿大。鳞状石墨主要产于斯里兰卡。土壤石墨主要产于朝鲜半岛、中国和墨西哥。在这些天然石墨中，优选片状石墨和鳞状石墨作为本

发明的原料，这是因为它们具有例如结晶度高和杂质含量低等优点。

（原料的灰分）

如下得到用于本发明的制备方法的优选原料：通过例如用盐酸或氢氟酸等酸处理和/或在 2000℃ 以上热处理来除去灰分，以提纯上述天然石墨。由于该处理可以几乎完全除去杂质，这样处理的石墨优选用作本发明的原料。

对除去灰分后的天然石墨的灰分没有特别的限定，但是它在通常 0.00 重量% 以上和通常 0.20 重量% 以下，优选 0.15 重量% 以下的范围内。灰分超过该范围的石墨由于自身放电而使储存特性变差。根据例如 JIS M8812 定义的方法来测定灰分。

（热处理前的天然石墨的真密度）

热处理前的天然石墨的真密度通常为 2.25 g/cm^3 以上。通过下面解释的热处理，真密度几乎不变化。真密度低于该限值的石墨在热处理后没有改进其结晶度，当用于电极制备时，可能使单位重量的活性物质的放电容量降低，这是不理想的。另一方面，真密度的上限通常为 2.27 g/cm^3 以下，此为理论限值。

（热处理前的天然石墨的振实密度）

热处理前的天然石墨的振实密度在通常 0.8 g/cm^3 以上，优选 0.9 g/cm^3 以上，更优选 0.95 g/cm^3 以上和通常 1.35 g/cm^3 以下，优选 1.2 g/cm^3 以下的范围内。尽管通过下面解释的热处理振实密度会发生变化，但是使用振实密度在该范围内的天然石墨可以使热处理后的天然石墨的振实密度在前述范围内。当热处理前振实密度低于该范围的天然石墨在热处理后用作活性物质时，几乎不能增加填充密度，因而难以制备大容量的电池。另一方面，当热处理前振实密度超过该范围的天然石墨在热处理后用作活性物质时，在电极的颗粒之间会产生过量的空隙，几乎不能保证颗粒之间的导电性，因而难以提供有利的电池特性。

测定振实密度的方法应该依据上面解释的方法。

（热处理前的天然石墨的 BET 比表面积）

热处理前的天然石墨的 BET 比表面积在通常 $3.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上，优选

4.5 m²/g 以上和通常 11.0 m²/g 以下, 优选 9.0 m²/g 以下, 更优选 7.0 m²/g 以下的范围内。尽管通过下面解释的热处理 BET 比表面积会变小, 但是使用 BET 比表面积在上述范围内的天然石墨可以使热处理后的天然石墨的 BET 比表面积在前述范围内。当热处理前的比表面积低于该范围下限的天然石墨在热处理后用作负极材料时, 易于使充电时锂包藏性变差, 从而使锂沉积在电极表面上, 从安全角度看, 这是不利的。另一方面, 当热处理前的比表面积超过该范围上限的天然石墨在热处理后用作负极材料时, 易于提高与电解液的反应性, 并增加气体的产生, 因而难以制备有利的电池。

测定 BET 比表面积的方法应该依据前面解释的方法。

(热处理前的天然石墨的喇曼 R 值和喇曼半值宽度)

尽管对热处理前的天然石墨的喇曼 R 值没有特别的限定, 但是它在通常 0.10 以上, 优选 0.20 以上和通常 0.35 以下, 优选 0.30 以下的范围内。R 值低于该范围天然石墨在热处理之后会过分地增加石墨材料的颗粒表面的结晶度, 所以在高密度化后, 晶体将与电极板平行地取向, 从而可能使负荷特性下降。另一方面, R 值超过该范围天然石墨经过随后的热处理没有充分地修复石墨材料的颗粒表面的晶体, 增加了与电解液的反应性, 从而可能使效率下降或气体产生增加。

尽管对热处理前的天然石墨的喇曼半值宽度没有特别的限定, 但是它在通常 21.0 以上, 优选 21.5 以上和通常 26.0 以下, 优选 24.0 以下的范围内。半值宽度低于该范围天然石墨在热处理之后过分地增加了石墨材料的颗粒表面的结晶度, 所以在高密度化后, 晶体将与电极板平行地取向, 从而可能使负荷特性下降。另一方面, 半值宽度超过该范围天然石墨经过随后的热处理没有充分地修复石墨材料的颗粒表面的晶体, 残留有不规则的晶体, 增加了与电解液的反应性, 从而可能使效率下降或气体产生增加。

测定喇曼 R 值和喇曼半值宽度的方法应该依据上面解释的方法。

(热处理前的天然石墨的层间距)

尽管对依据 X 射线衍射测定的热处理前的天然石墨的 (002) 面的层间距 d_{002} 没有特别的限制, 但是它通常为 0.3357 nm 以下, 优选 0.3355 nm

以下。层间距 d_{002} 超过该限值的即具有差的结晶度的天然石墨通过随后的热处理没有充分修复颗粒晶体，当用在电极制备中时，可能使单位重量的活性物质的放电容量降低。另一方面，层间距 d_{002} 的下限通常为 0.3354 nm 以上，此为理论限值。

尽管对依据 X 射线衍射测定的热处理前的天然石墨的 c 轴方向的微晶尺寸 L_{c004} 不特别地限定，但是它通常为 90 nm 以上，优选 100 nm 以上。微晶尺寸 L_{c004} 低于该限值的天然石墨经过随后的热处理没有充分修复颗粒晶体，当用在电极制备中时，可能使单位重量的活性物质的放电容量降低。

测定层间距的方法应该依据上面解释的方法。

（热处理前天然石墨的圆形度）

尽管对热处理前天然石墨的圆形度没有特别的限定，但是它在通常 0.90 以上，优选 0.92 以上和通常 0.96 以下，优选 0.95 以下的范围内。当圆形度低于该范围的石墨材料在热处理之后用作负极材料时，颗粒之间的空隙量降低和负荷特性下降。另一方面，圆形度超过该范围的石墨材料在制备时需要强烈的或长时间的球形化处理；球形化时产生的大量细微粉末必须随后除去，这不利地增加了制备成本。

测定圆形度的方法应该依据上面解释的方法。

（热处理前的天然石墨的制备）

对制备振实密度在前述范围内的热处理前的天然石墨的方法没有特别限定，但是优选为通过球形化处理得到的球形化天然石墨。例如使用主要由冲击力和例如压缩、摩擦和剪切力等其他力以及颗粒的相互作用重复地给颗粒施加机械作用的机器进行该处理。优选的机器具有在外壳内布置有许多刀片的转子，该转子高速旋转，对导入机器内的碳材料产生例如冲击压缩、摩擦或剪切力等机械作用，从而进行表面处理。另外，优选该机器具有使碳材料循环从而重复地提供机械作用的装置。优选的机器的例子是由（株）奈良机械制作所生产的 Hybridization System。

（天然石墨的热处理）

对振实密度在前述范围内的天然石墨在下列条件下进行热处理。天然

石墨的颗粒表面的晶体有时是混乱的,尤其是当进行球形化处理时,这种混乱特别显著。但是,通过进行热处理,石墨颗粒表面上混乱的晶体被修复,由此可以降低喇曼 R 值和 BET 比表面积。

对热处理的温度条件没有特别的限定,但是它在通常 1600℃ 以上,优选 2000℃ 以上,更优选 2500℃ 以上和通常 3200℃ 以下,优选 3100℃ 以下的范围内。低于该范围的温度不足以修复球形化处理时打乱的石墨颗粒表面上的晶体,所以喇曼 R 值和 BET 比表面积不能降低到有利程度。另一方面,超过该范围的温度将使石墨的升华量过分增加,这是不利的。

对热处理温度保持在前述范围内的时间没有特别的限定,但是通常为 10 秒~72 小时。

可以在例如氮气等惰性气体的气氛中或在原料石墨产生的气体的非氧化气氛中进行热处理。对用于热处理的设备没有特别的限定,这样的设备的例子包括梭式炉、隧道炉、电炉、铅锤炉、旋转窑、直接通电炉、艾奇逊(Acheson)炉、电阻加热炉和感应加热炉。

(石墨的表面官能团的控制)

例如可以通过控制热处理气氛中的氧含量来控制石墨的表面官能团量 O/C 值。具体来说,当对热处理后的石墨粉末进行例如氧化处理等表面改性时,应该通过控制例如气氛中的氧含量、处理温度和处理时间,从而将表面官能团量 O/C 值调节至 0.01 以下。

对热处理前的天然石墨的表面官能团量 O/C 值没有特别的限定,但是它通常为 0.07 以下,优选 0.04 以下。如果表面官能团量 O/C 值超过该范围,则难以使热处理后的表面官能团量 O/C 值处于前述范围内。

对热处理后的石墨粉末的表面官能团量 O/C 值没有特别限定,但是它通常为 0.01 以下,优选 0.004 以下。如果表面官能团量 O/C 值超过该范围,则由于颗粒表面的官能团量过量,与电解液的反应性增加,从而可能使气体产生量增加。

(其他处理)

除了前述处理之外,还可以进行各种其他处理,例如分级处理,只要不损害本发明的效果就可以。分级处理除去过分粗或细的颗粒,以将粒度

调节为石墨化处理后的目标粒径。

对用于分级处理的设备没有特别的限定，此类设备的例子为：干式筛，例如旋转筛、摇动筛、旋动筛和振动筛；干式空气分级机，例如重力分级机、惯性分级机和离心分级机（例如 Classifier 或 Cyclone）；湿式筛，例如机械湿式分级机、水力分级机、沉降分级机和离心湿式分级机。

可以在热处理前或在例如热处理后等其他任何时间进行分级处理。另外，也可以省略分级处理。但是，从石墨粉末负极材料的生产率的角度看，优选在刚完成球形化处理之后且在热处理之前进行分级处理。

1-3. 将石墨粉末与其他碳材料混合

前述石墨粉末（A）（或者，前述通过本发明的制备方法得到的热处理后的石墨粉末，该粉末称为石墨粉末（C））可以用作负极材料。在这种情况下，可以单独地使用任何一种石墨粉末（A）（或石墨粉末（C）），或者以任意比例使用两种以上的石墨粉末（A）（或石墨粉末（C））。另外，一种或两种以上的该负极材料即石墨粉末（A）（或石墨粉末（C））可以与其他一种或两种以上的碳材料（B）混合，以此作为负极材料。

当石墨粉末（A）（或石墨粉末（C））与碳材料（B）混合时，（B）与（A）和（B）的总量（或与（C）和（B）的总量）的混合比在通常 5 重量%以上，优选 20 重量%以上和通常 95 重量%以下，优选 80 重量%以下的范围内。以低于该范围的混合比使用碳材料（B）是不利的，这是因为几乎不能得到添加（B）的预期效果。另一方面，以超过该范围的量使用碳材料（B）也是不利的，这是因为它会损害石墨粉末（A）（或石墨粉末（C））的性能。

使用的碳材料（B）选自由天然石墨、人造石墨、包覆无定形材料的石墨、包覆树脂的石墨和无定形炭组成的组中的材料。这些材料可以单独地使用或两种以上以任意比例组合使用。

天然石墨的例子包括提纯的片状石墨和球形化的石墨。天然石墨的体积平均粒径在通常 8 μm 以上，优选 12 μm 以上和通常 60 μm 以下，优选 40 μm 以下的范围内。天然石墨的 BET 比表面积在通常 4 m^2/g 以上，优选 4.5 m^2/g 以上和通常 7 m^2/g 以下，优选 5.5 m^2/g 以下的范围内。

人造石墨的例子包括：使焦炭粉末或天然石墨与粘合剂复合得到的颗粒；和通过将粉末态的单种石墨前体颗粒煅烧并石墨化而得到的颗粒。

包覆无定形材料的石墨的例子包括：用无定形前体包覆天然石墨或人造石墨，然后进行煅烧而得到的颗粒；和通过化学气相沉积法（CVD）用无定形材料包覆天然石墨或人造石墨而得到的颗粒。

包覆树脂的石墨的例子包括：用高分子材料包覆天然石墨或人造石墨，然后进行干燥而得到的颗粒。

无定形炭的例子包括：煅烧块状中间相得到的颗粒；和经过炭前体的不融化处理和煅烧而得到的颗粒。

其中优选作为碳材料（B）的是选自由下列材料组成的组中的至少一种人造石墨碳材料（此后称为“碳材料（b）”）：

（i）天然石墨颗粒部分地或整体地被经过热处理的粘合剂包覆的碳材料，所述粘合剂是可石墨化的含碳材料；和

（ii）天然石墨颗粒之间用经过热处理的粘合剂相互粘结的碳材料，所述粘合剂是可石墨化的含碳材料。

包含在碳材料（b）中的粘合剂可以是任何可石墨化的含碳材料，优选例子包括但不限于：来自从软沥青到硬沥青的石油和煤的缩合多环芳香化合物。

包含在碳材料（b）中的天然石墨颗粒的例子包括提纯的片状石墨和球形化的石墨。天然石墨的体积平均粒径应该在通常 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上，优选 $12\text{ }\mu\text{m}$ 以上和通常 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下，优选 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下的范围内。天然石墨的 BET 比表面积应该在通常 $4\text{ m}^2/\text{g}$ 以上，优选 $4.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上和通常 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下，优选 $6\text{ m}^2/\text{g}$ 以下的范围内。

当碳材料（B）是前述碳材料（b）时，碳材料（b）与石墨粉末（A）（或石墨粉末（C））和碳材料（b）的总量的比为通常 10 重量%以上，优选 30 重量%以上，更优选 50 重量%以上，最优选 60 重量%以上和通常 90 重量%以下，更优选 80 重量%以下。当组合地使用两种以上的碳材料（b）时，这些材料的总量应该满足该范围。

当碳材料（B）与石墨粉末（A）（或石墨粉末（C））混合时，可以不

加限制地选择碳材料(B)。例如,依据情况的需要可以选择碳材料(B),通过混合碳材料(B)而提高导电性,从而改进循环特性和充电接受能力,降低不可逆容量和改进压制效率。

用于石墨粉末(A)(或石墨粉末(C))与碳材料(B)混合的设备不特别地限定,该设备的例子包括:旋转混合器,例如滚筒混合器、双筒混合器、双圆锥型混合器、立方型混合器和锹形混合器;固定式混合器,例如螺旋混合器、螺条混合器、Muller(研磨)混合器、HelicalFlight(螺旋刮板)混合器、Pugmill(捏拌)混合器和流态化混合器。

1-4. 其他

上述本发明的负极材料(石墨粉末(A)或石墨粉末(C)或这类石墨粉末与碳材料(B)的混合物)优选用作具有能吸收和释放锂离子的正极和负极以及电解液的锂二次电池用的负极材料。甚至当以高电极密度使用时,本发明的负极材料可以制备这样一种锂二次电池,所述锂二次电池在电极形成时的压制负荷小,具有大的放电容量和高的充放电效率,负荷特性优异,且在电池充电时仅表现出少量的膨胀和产生少量的气体,即各种电池特性的平衡优异。另外,制备本发明的锂二次电池用负极材料的方法对作为原料的具有所规定范围的物理性质的天然石墨进行热处理。因此,该方法能通过少数步骤以高产率高效低成本地制备上述负极材料,从而具有高度的工业实用性。

当本发明的负极材料用来制备锂二次电池用负极时,对制备方法或其他材料的选择以及构成锂二次电池的例如正极和电解液等必要组件的选择没有特别的限定。下面详细地解释了使用本发明的负极材料的锂二次电池用负极和锂二次电池的例子,但是这些例子不是用来限定材料和制备方法。

2. 锂二次电池用负极

锂二次电池用负极可以通过在集电体上形成含有本发明的负极材料作为活性物质的层(负极层)来制备。

可以根据已知方法制备负极。在该方法的例子中,将至少一种负极活性物质(本发明的负极材料)与例如粘合剂、增稠剂、导体和溶剂混合制成浆体形式,然后涂布在集电体上,干燥后,通过压制增加密度。作为负

极活性物质，本发明的负极材料可以单独地使用或与任何其他活性物质组合使用。

从增加电池容量的角度看，活性物质层的密度在通常 1.40 g/cm^3 以上，优选 1.50 g/cm^3 以上，更优选 1.60 g/cm^3 以上的范围内。这里，活性物质层是指在集电体上形成的含有活性物质、粘合剂和导体的层，该层的密度是指当电极组装入电池时的密度。

作为粘合剂，可以使用任何物质，只要它在用于电极制备的溶剂和电解液中稳定就可以。其例子有聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、苯乙烯-丁二烯橡胶（SBR）、异戊二烯橡胶、丁二烯橡胶、乙烯-丙烯酸共聚物和乙烯-甲基丙烯酸共聚物。这些粘合剂可以单独地使用或任意两种以上以任意比例组合地使用。

作为增稠剂，可以任意地选择和使用任何物质。其例子有羧甲基纤维素（CMC）、甲基纤维素、羟甲基纤维素、乙基纤维素、聚乙烯醇、氧化淀粉、磷酸化淀粉和酪蛋白。这些增稠剂可以单独地使用或任意两种以上以任意比例组合地使用。

导体的例子为：金属材料，例如铜和镍；和碳材料，例如石墨和炭黑。这些导体可以单独地使用或任意两种以上以任意比例组合地使用。

用于负极的集电体的材料的例子包括铜、镍和不锈钢。这些材料中优选铜箔，这是因为铜箔易于形成薄层和成本低。这些材料可以单独地使用或任意两种以上以任意比例组合地使用。

3. 锂二次电池

前述锂二次电池用负极可以与能够吸收和释放锂的正极以及电解质组合形成锂二次电池。

可以用任何方法制备正极，例如与前述负极的制备方法相似的方法，即在集电体上形成含有正极活性物质的层（正极层）。

正极活性物质由能够吸收和释放锂的材料组成，该材料的例子包括：锂过渡金属复合氧化物材料，例如氧化锂钴、氧化锂镍和氧化锂锰；过渡金属氧化物材料，例如二氧化锰；和含碳材料，例如氟化石墨。具体例子为 LiFeO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和 LiMn_2O_4 和这些化合物的非化学计量的化

合物以及 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 和 GeO_2 。

正极集电体优选由选自阀金属及其合金的材料组成，这是因为这种材料通过在电解液中阳极氧化而在表面上形成钝化态膜。阀金属的例子包括属于 IIIA 族、IVB 族和 VB 族中任一族的金属以及它们的合金。具体例子包括 Al、Ti、Zr、Hf、Nb 和 Ta 以及含有这些金属中任一种的合金，优选使用 Al、Ti 和 Ta 以及含有这些金属中任一种的合金。特别优选 Al 及其合金，这是因为它们重量轻，因此表现出高的能量密度。

电解质可以是电解液或固体电解质等任何形式。此处的电解质是所有离子导体的总称，包括电解液和固体电解质。

可使用的电解液的例子是溶质溶解在非水性溶剂中的溶液。溶质的例子有碱金属盐和季铵盐。具体来说，优选使用选自由 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 和 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 组成的组中的一种以上的化合物。

可使用的非水性溶剂的例子有：环状碳酸酯，例如碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯和碳酸亚乙烯酯；环状酯化合物，例如 γ -丁内酯；链状醚，例如 1,2-二甲氧基乙烷；环状醚，例如冠醚、2-甲基四氢呋喃、1,2-二甲基四氢呋喃、1,3-二氧戊环和四氢呋喃；链状碳酸酯，例如碳酸二乙酯、碳酸甲·乙酯和碳酸二甲酯。溶质和溶剂的这些例子可以单独地或两种以上以任意混合比例组合地使用。在这些例子中，优选含有至少一种环状碳酸酯和至少一种链状碳酸酯的非水性溶液。

另外，非水性电解液可以是将有机高分子化合物加到电解液中制备的凝胶态或橡胶态的形式，或者是固体片状的固体电解质。有机高分子化合物的例子有：聚醚高分子化合物，例如聚氧化乙烯和聚氧化丙烯；由聚醚高分子化合物衍生的交联高分子化合物；乙烯醇高分子化合物，例如聚乙烯醇和聚乙烯醇缩丁醛；由乙烯醇高分子化合物衍生的不溶物；聚表氯醇；聚磷腈；聚硅氧烷；乙烯基高分子化合物，例如聚乙烯基吡咯烷酮、聚碳酸亚乙烯酯和聚丙烯腈；和高分子共聚物，例如聚(ω -甲氧基低聚(origo)氧化乙烯甲基丙烯酸酯)和聚(ω -甲氧基低聚氧化乙烯甲基丙烯酸酯-co-甲

基丙烯酸甲酯)。

除电解液、负极和正极外，锂二次电池还可以包含例如外壳、隔板、垫圈、密封垫和电池盒 (cell case)。

对隔板的材料和形状没有特别的限定。隔板用来将正极与负极分离，以避免这些电极之间物理接触，隔板优选由离子渗透性高且电阻低的材料制成。隔板优选由在电解液中稳定和具有优异的液密性的材料组成。其具体例子有由例如聚乙烯或聚丙烯等聚烯烃为原料制成的多孔片材或无纺布，该多孔片材或无纺布上浸渍有上述电解液。

制备锂二次电池的方法的例子包括：将负极布置在外壳中；在负极上布置电解液和隔板；在面向负极的位置布置正极；和用垫圈和密封垫密封外壳。

电池不特别地限定其形状，其例子有：将板状电极和隔板制成螺旋形式的圆筒形；由粒状电极和隔板组合而成的反置式 (inside-out) 圆筒形；和由粒状电极和隔板层叠而成的纽扣形。

实施例

下面用实施例进一步详细地解释本发明。但是只要不脱离本发明的要旨，本发明决不局限于这些实施例。

实施例 1

利用球形化设备 (由奈良机械制作所生产的 Hybridization System) 以 6500 转/分的旋转速度对粒径约 150 μm 的提纯的片状天然石墨 (灰分: 0.05 重量%) 进行球形化处理 5 分钟。利用空气分级机 (由 Seishin Enterprise Co., Ltd. 生产的 OMC-100) 除去 45 重量% 的细颗粒，由此得到球形化的石墨粉末，该球形化的石墨粉末的体积平均粒径 (= 中值粒径) 为 17 μm ，振实密度为 1.0 g/cm^3 ，BET 比表面积为 7.5 m^2/g 。依据前述方法得到体积平均粒径 (= 中值粒径)、振实密度和 BET 比表面积的值。

将分级后的球形化石墨粉末填充在石墨坩锅中，利用直接通电炉在惰性气氛和 3000 $^{\circ}\text{C}$ 下石墨化 5 小时，制得石墨粉末 (实施例 1 的负极材料)。

测定实施例 1 的负极材料的性能，结果为，中值粒径为 17 μm ， d_{90}/d_{10}

= 2.5, 振实密度为 1.0 g/cm^3 , 表面官能团量 O/C 值 < 0.001, BET 比表面积为 $5.4 \text{ m}^2/\text{g}$, 喇曼 R 值为 0.03, 喇曼半值宽度为 20.5 cm^{-1} , 圆形度为 0.94。依据前述方法得到表面官能团量 O/C 值、喇曼 R 值、喇曼半值宽度和圆形度的值。

并且, 根据 X 射线衍射测定实施例 1 的负极材料的结晶度, 结果为 $d_{002} = 0.3354 \text{ nm}$, $L_{c004} > 1000 \text{ \AA}$ (100 nm)。

另外, 根据下述方法将实施例 1 的负极材料制成电极密度为 $1.63 \pm 0.05 \text{ g/cm}^3$ 的电极。得到的电极的活性物质取向比确定为 0.05。电极形成时施加的压制负荷为 60 kg。

表 1 表示实施例 1 的负极材料的性能评价结果。

使用实施例 1 的负极材料, 根据下述方法组装锂二次电池。测定得到的锂二次电池的放电容量、充放电效率和负荷特性。另外, 类似地制备另一个锂二次电池, 在充电状态下拆解。测定得到的电极的厚度, 由此确定充电膨胀率。

<电极的制备方法>

将石墨材料与作为增稠剂的 CMC 的水溶液和作为粘合剂树脂的 SBR 的水溶液混合, 使得相对于干燥后的石墨材料, CMC 和 SBR 分别为 1 重量%。搅拌该混合物, 制成浆体形式, 然后用刮刀涂布在铜箔上。调节缝隙来限定涂布厚度, 使得干燥后电极重量 (不包括铜箔) 为 10 mg/cm^2 。

在 80°C 下干燥该电极, 然后压制, 使得电极密度 (不包括铜箔) 为 $1.63 \pm 0.05 \text{ g/cm}^3$ 。从压制后的电极中冲出直径为 12 mm 的电极。基于其重量, 根据下列等式计算负极活性物质的重量。

(负极活性物质的重量) = (电极的重量) - (铜箔的重量) - (粘合剂的重量)

<电极形成中压制负荷的测定方法>

用直径 20 cm 的辊压机进行压制, 使电极密度 (不包括铜箔) 为 $1.63 \pm 0.05 \text{ g/cm}^3$ 。在压制时, 从负荷传感器读出压制负荷 (线性压力), 确定电极形成时的压制负荷 (每 cm 电极宽度的负荷)。

<锂二次电池的制备方法>

将根据前述电极的制备方法制备的电极在 110°C 下真空干燥, 然后转

移到手套箱中，在氩气气氛下与 1 M-LiPF₆ 电解液、聚乙烯隔板和锂金属反电极一起组装成纽扣电池（锂二次电池），所述电解液的溶剂是碳酸亚乙酯（EC）/碳酸二乙酯（DEC）=1/1 的混合液。

<放电容量测定方法>

以 0.2 mA/cm² 的电流密度充电至相对于锂反电极为 5 mV，然后用 5 mV 的恒定电压充电，直到电流值达到 0.02 mA，从而在负极中掺杂锂。此后，以 0.4mA/cm² 的电流密度放电至相对于锂反电极为 1.5 V。该充放电循环重复 3 个循环，以第三个循环的放电值作为放电容量。

<计算充放电效率的方法>

在放电容量的测定时，根据下列等式计算效率：

$$\text{充放电效率(\%)} = \{ \text{初始放电容量(mAh/g)} / \text{初始充电容量(mAh/g)} \} \times 100$$

<计算负荷特性的方法>

在放电容量测定之后，类似地给电池充电，然后以 6.0 mA/cm² 的电流密度放电。根据下列等式计算负荷特性：

- 2 C 放电容量(mAh/g)：以 6.0 mA/cm² 的电流密度放电时的放电容量
- 0.2 C 放电容量(mAh/g)：以 0.6 mA/cm² 的电流密度放电时的放电容量
- 负荷特性(\%) = { 2 C 放电容量(mAh/g) / 0.2 C 放电容量(mAh/g) } × 100

<充电膨胀率的测定方法>

在放电容量的测定中的第三次充放电循环之后，以恒定容量 300 mAh/g 的终止条件进行第四循环的充电。在氩气手套箱中拆解充电状态的纽扣电池，以避免偶然短路。取出电极，在充电状态下测定电极厚度（不包括铜箔）。以电池制备之前的压制电极厚度（不包括铜箔）为基准，根据下列等式计算充电膨胀率：

$$\text{充电膨胀率(\%)} = \{ (\text{充电电极厚度}) - (\text{压制电极厚度}) \} / (\text{压制电极厚度}) \times$$

100

并且,使用实施例1的负极材料,依据下列方法组装锂二次电池,测定气体产生量。

<制备用于测定气体产生量的电极的方法>

像前述电极制备方法那样,用刮刀将浆体涂布在铜箔上。调节决定涂布厚度的缝隙,使得干燥后的电极重量(不包括铜箔)为 15 mg/cm^2 。

在 80°C 下干燥该电极,然后压制,使电极密度(不包括铜箔)为 $1.80\pm 0.05\text{ g/cm}^3$ 。从压制后的电极中冲出直径 12 mm 的电极。以其重量为基础,根据下列等式计算负极活性物质的重量。

(负极活性物质的重量)=(电极重量)-(铜箔重量)-(粘合剂重量)

<用于测定气体产生量的锂二次电池的制备方法>

根据前述锂二次电池的制备方法组装锂二次电池,不同的是使用配备阀门的具有恒定电池体积的组装型电池代替纽扣电池。

<气体产生量的测定方法>

以 0.2 mA/cm^2 的电流密度充电至相对于锂反电极为 0 mV ,负极中掺杂锂,以 0.5 mA/cm^2 的电流密度放电至相对于锂反电极为 1.5 V 。利用以氦气作载气的气相色谱得到气体产生量。用分子筛分离和分析氢气、一氧化碳和甲烷气体,用PLOT column Q分离和分析二氧化碳、 $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ 饱和及不饱和烃,由此确定产生的气体量(浓度)。

表1表示出了实施例1的负极材料的性能评价结果。

实施例2

利用与实施例1中使用的相同的球形化设备以 5000 转/分 的旋转速度对约 $150\text{ }\mu\text{m}$ 粒径的提纯的片状天然石墨(灰分:0.03重量%)进行球形化处理3分钟。利用空气分级机(由Seishin Enterprise Co., Ltd.生产的OMC-100)除去15重量%的细颗粒以制备球形化的石墨粉末,该球形化的石墨粉末的中值粒径为 $23\text{ }\mu\text{m}$,振实密度为 1.0 g/cm^3 ,BET比表面积为 $6\text{ m}^2/\text{g}$ 。依据前述方法得到中值粒径、振实密度和BET比表面积的值。

以类似实施例1的方式对分级后的球形化石墨粉末进行热处理,测定

得到的实施例 2 的负极材料的性能, 结果为, 中值粒径为 $23\ \mu\text{m}$, $d_{90}/d_{10} = 2.5$, 振实密度为 $1.0\ \text{g}/\text{cm}^3$, 表面官能团量 O/C 值 < 0.001 , BET 比表面积为 $4.5\ \text{m}^2/\text{g}$, 喇曼 R 值为 0.03, 喇曼半值宽度为 $20.0\ \text{cm}^{-1}$, 圆形度为 0.93。依据前述方法得到表面官能团量 O/C 值、喇曼 R 值、喇曼半值宽度和圆形度的值。

根据 X 射线衍射测定实施例 2 的负极材料的结晶度, 结果为 $d_{002} = 0.3354\ \text{nm}$, $L_{c004} > 1000\text{\AA}$ (100 nm)。

另外, 将实施例 2 的负极材料制成用于测定活性物质取向比的电极, 取向比确定为 0.05。电极形成时施加的压制负荷为 40 kg。

使用实施例 2 的负极材料, 以类似于实施例 1 的方式组装锂二次电池, 测定放电容量、充放电效率、负荷特性、充电膨胀率和气体产生量。

表 1 表示出了实施例 2 的负极材料的性能评价结果。

实施例 3

利用与实施例 1 中使用的相同的粉碎机, 以 5000 转/分的旋转速度对约 $160\ \mu\text{m}$ 粒径的提纯的片状天然石墨 (灰分: 0.1 重量%) 进行粉碎 3 分钟。利用空气分级机 (由 Seishin Enterprise Co., Ltd. 生产的 OMC-100) 除去 20 重量% 的细颗粒, 以制备球形化的石墨粉末, 该球形化的石墨粉末的中值粒径为 $22\ \mu\text{m}$, 振实密度为 $0.9\ \text{g}/\text{cm}^3$, BET 比表面积为 $5.8\ \text{m}^2/\text{g}$ 。依据前述方法得到中值粒径、振实密度和 BET 比表面积的值。

以类似于实施例 1 的方式对分级后的球形化石墨粉末进行热处理, 测定所得到的实施例 3 的负极材料的性能, 结果为, 中值粒径为 $22\ \mu\text{m}$, $d_{90}/d_{10} = 2.7$, 振实密度为 $0.9\ \text{g}/\text{cm}^3$, 表面官能团量 O/C 值 < 0.001 , BET 比表面积为 $4.5\ \text{m}^2/\text{g}$, 喇曼 R 值为 0.03, 喇曼半值宽度为 $20.3\ \text{cm}^{-1}$, 圆形度为 0.92。依据前述方法得到表面官能团量 O/C 值、喇曼 R 值、喇曼半值宽度和圆形度的值。

根据 X 射线衍射测定实施例 3 的负极材料的结晶度, 结果为 $d_{002} = 0.3354\ \text{nm}$, $L_{c004} > 1000\text{\AA}$ (100 nm)。

另外, 将实施例 3 的负极材料制成用于测定活性物质取向比的电极,

取向比测定为 0.03。电极形成时施加的压制负荷为 36 kg。

使用实施例 3 的负极材料,以类似于实施例 1 的方式组装锂二次电池,测定放电容量、充放电效率、负荷特性、充电膨胀率和气体产生量。

表 1 表示出了实施例 3 的负极材料的性能评价结果。

实施例 4

进行类似于实施例 1 的那些程序,不同的是,对球形化的石墨粉末在 2000℃的温度下进行热处理。测定得到的实施例 4 的负极材料的性能,结果为,中值粒径为 17 μm , $d_{90}/d_{10} = 2.5$, 振实密度为 1.0 g/cm^3 , 表面官能团量 O/C 值 < 0.001, BET 比表面积为 5.7 m^2/g , 喇曼 R 值为 0.04, 喇曼半值宽度为 21.0 cm^{-1} , 圆形度为 0.94。依据前述方法得到中值粒径、振实密度、BET 比表面积、表面官能团量 O/C 值、喇曼 R 值、喇曼半值宽度和圆形度的值。

根据 X 射线衍射测定实施例 4 的负极材料的结晶度,结果为 $d_{002} = 0.3354 \text{ nm}$, $L_{c004} > 1000 \text{ \AA}$ (100 nm)。

另外,将实施例 4 的负极材料制成用于测定活性物质取向比的电极,取向比确定为 0.05。电极形成时施加的压制负荷为 62 kg。

使用实施例 4 的负极材料,以类似于实施例 1 的方式组装锂二次电池,测定放电容量、充放电效率、负荷特性、充电膨胀率和气体产生量。

表 1 表示出了实施例 4 的负极材料的性能评价结果。

实施例 5

利用旋转混合机将 50 重量%的实施例 1 中得到的经过热处理的球形化石墨粉末与 50 重量%的球形化天然石墨粉末混合 30 分钟,该球形化天然石墨粉末的中值粒径为 21 μm ,振实密度为 0.9 g/cm^3 ,表面官能团量 O/C 值为 0.030, BET 比表面积为 6.0 m^2/g , 喇曼 R 值为 0.18, 喇曼半值宽度为 22.0 cm^{-1} , 圆形度为 0.92。

测定混合后得到的实施例 5 的负极材料的性能,结果为,中值粒径为 19 μm , $d_{90}/d_{10} = 2.5$, 振实密度为 1.0 g/cm^3 , 表面官能团量 O/C 值为 0.015,

BET 比表面积为 $5.7 \text{ m}^2/\text{g}$, 喇曼 R 值为 0.11, 喇曼半值宽度为 21.3 cm^{-1} , 圆形度为 0.94。依据前述方法得到中值粒径、振实密度、BET 比表面积、表面官能团量 O/C 值、喇曼 R 值、喇曼半值宽度和圆形度的值。

根据 X 射线衍射测定实施例 5 的负极材料的结晶度, 结果为 $d_{002} = 0.3354 \text{ nm}$, $L_{c004} > 1000 \text{ \AA}$ (100 nm)。

另外, 将实施例 5 的负极材料制成用于测定活性物质取向比的电极, 取向比确定为 0.04。电极形成时施加的压制负荷为 48 kg。

使用实施例 5 的负极材料, 以类似于实施例 1 的方式组装锂二次电池, 测定放电容量、充放电效率、负荷特性、充电膨胀率和气体产生量。

表 1 表示出了实施例 5 的负极材料的性能评价结果。

实施例 6

将 40 重量%的实施例 2 的负极材料与 60 重量%的碳材料 (b) 混合, 制得实施例 6 的负极材料。在碳材料 (b) 中, 用经过热处理的石油软沥青部分地或整体地包覆球形化的天然石墨粉末, 球形化的天然石墨粉末的中值粒径为 $13 \text{ }\mu\text{m}$, 振实密度为 1.0 g/cm^3 , BET 比表面积为 $7.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

测定实施例 6 的负极材料的性能, 结果为, 中值粒径为 $18 \text{ }\mu\text{m}$, $d_{90}/d_{10} = 2.6$, 振实密度为 1.16 g/cm^3 , 表面官能团量 O/C 值 < 0.001 , BET 比表面积为 $2.6 \text{ m}^2/\text{g}$, 喇曼 R 值为 0.09, 喇曼半值宽度为 21.5 cm^{-1} 。依据前述方法得到中值粒径、振实密度、BET 比表面积、表面官能团量 O/C 值、喇曼 R 值、喇曼半值宽度和圆形度的值。

根据 X 射线衍射测定实施例 6 的负极材料的结晶度, 结果为 $d_{002} = 0.3354 \text{ nm}$, $L_{c004} > 1000 \text{ \AA}$ (100 nm)。

另外, 将实施例 6 的负极材料制成用于测定活性物质取向比的电极, 取向比确定为 0.05。电极形成时施加的压制负荷为 70 kg。

使用实施例 6 的负极材料, 以类似于实施例 1 的方式组装锂二次电池, 测定放电容量、充放电效率、负荷特性、充电膨胀率和气体产生量。

表 1 表示出了实施例 6 的负极材料的性能评价结果。

比较例 1

以类似于实施例 1 的方式对具有 $17\ \mu\text{m}$ 的中值粒径、 $0.5\ \text{g}/\text{cm}^3$ 的振实密度和 $6\ \text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积 of 提纯的片状天然石墨（灰分：0.1 重量%）进行热处理，该片状天然石墨未经球形化处理。测定得到的比较例 1 的负极材料的性能，结果为，中值粒径为 $17\ \mu\text{m}$ ， $d_{90}/d_{10} = 4.5$ ，振实密度为 $0.3\ \text{g}/\text{cm}^3$ ，表面官能团量 O/C 值 < 0.001 ，BET 比表面积为 $4.7\ \text{m}^2/\text{g}$ ，喇曼 R 值为 0.04，喇曼半值宽度为 $25.0\ \text{cm}^{-1}$ ，圆形度为 0.82。依据前述方法得到中值粒径、振实密度、BET 比表面积、表面官能团量 O/C 值、喇曼 R 值、喇曼半值宽度和圆形度的值。

根据 X 射线衍射测定比较例 1 的负极材料的结晶度，结果为 $d_{002} = 0.3354\ \text{nm}$ ， $L_{c004} > 1000\ \text{\AA}$ (100 nm)。

另外，将比较例 1 的负极材料制成电极，但是在形成电极时涂布的膜不均匀，压制后与铜箔剥离，不可能测定电池特性。

表 1 表示出了比较例 1 的负极材料的性能评价结果。

比较例 2

以类似于实施例 1 的方式对具有 $20\ \mu\text{m}$ 的中值粒径、 $0.75\ \text{g}/\text{cm}^3$ 的振实密度和 $3\ \text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积 of 提纯的天然石墨（灰分：0.5 重量%）进行热处理，该天然石墨未经球形化处理。测定得到的比较例 2 的负极材料的性能，结果为，中值粒径为 $20\ \mu\text{m}$ ， $d_{90}/d_{10} = 7.7$ ，振实密度为 $0.7\ \text{g}/\text{cm}^3$ ，表面官能团量 O/C 值 < 0.001 ，BET 比表面积为 $4\ \text{m}^2/\text{g}$ ，喇曼 R 值为 0.03，喇曼半值宽度为 $20.2\ \text{cm}^{-1}$ ，圆形度为 0.86。依据前述方法得到中值粒径、振实密度、BET 比表面积、表面官能团量 O/C 值、喇曼 R 值、喇曼半值宽度和圆形度的值。

根据 X 射线衍射测定比较例 2 的负极材料的结晶度，结果为 $d_{002} = 0.3354\ \text{nm}$ ， $L_{c004} > 1000\ \text{\AA}$ (100 nm)。

另外，将比较例 2 的负极材料制成用于测定活性物质取向比的电极，取向比确定为 0.02。电极形成时施加的压制负荷为 30 kg。

使用比较例 2 的负极材料，以类似于实施例 1 的方式组装锂二次电池，

测定放电容量、充放电效率、负荷特性、充电膨胀率和气体产生量。

表 1 表示出了比较例 2 的负极材料的性能评价结果。

比较例 3

进行类似于实施例 1 的那些程序,不同的是球形化的石墨粉末在 1200℃ 的温度下热处理。测定得到的比较例 3 的负极材料的性能,结果为,中值粒径为 17 μm , $d_{90}/d_{10} = 2.5$, 振实密度为 1.0 g/cm^3 , 表面官能团量 O/C 值 < 0.001, BET 比表面积为 6.5 m^2/g , 喇曼 R 值为 0.14, 喇曼半值宽度为 22.5 cm^{-1} , 圆形度为 0.94。依据前述方法得到中值粒径、振实密度、BET 比表面积、表面官能团量 O/C 值、喇曼 R 值、喇曼半值宽度和圆形度的值。

根据 X 射线衍射测定比较例 3 的负极材料的结晶度,结果为 $d_{002} = 0.3354 \text{ nm}$, $L_{c004} > 1000 \text{ \AA}$ (100 nm)。

另外,将比较例 3 的负极材料制成用于测定活性物质取向比的电极,取向比确定为 0.05。电极形成时施加的压制负荷为 58 kg。

使用比较例 3 的负极材料,以类似于实施例 1 的方式组装锂二次电池,测定放电容量、充放电效率、负荷特性、充电膨胀率和气体产生量。

表 1 表示出了比较例 3 的负极材料的性能评价结果。

比较例 4

进行类似于实施例 1 的那些程序,不同的是省略球形化的石墨粉末的热处理。测定得到的比较例 4 的负极材料的性能,结果为,中值粒径为 17 μm , $d_{90}/d_{10} = 2.5$, 振实密度为 1.0 g/cm^3 , 表面官能团量 O/C 值为 0.032, BET 比表面积为 7.5 m^2/g , 喇曼 R 值为 0.27, 喇曼半值宽度为 23.5 cm^{-1} , 圆形度为 0.94。依据前述方法得到中值粒径、振实密度、BET 比表面积、表面官能团量 O/C 值、喇曼 R 值、喇曼半值宽度和圆形度的值。

根据 X 射线衍射测定比较例 4 的负极材料的结晶度,结果为 $d_{002} = 0.3354 \text{ nm}$, $L_{c004} > 1000 \text{ \AA}$ (100 nm)。

另外,将比较例 4 的负极材料制成用于测定活性物质取向比的电极,取向比确定为 0.05。电极形成时施加的压制负荷为 56 kg。

使用比较例 4 的负极材料,以类似于实施例 1 的方式组装锂二次电池,测定放电容量、充放电效率、负荷特性、充电膨胀率和气体产生量。

表 1 表示出了比较例 4 的负极材料的性能评价结果。

比较例 5

进行类似于实施例 1 的那些程序,不同的是使用球形人造石墨(中间相碳微珠(mesocarbon))代替球形化的片状天然石墨粉末,进行类似于实施例 1 的热处理。测定得到的比较例 5 的负极材料的性能,结果为,中值粒径为 $17\ \mu\text{m}$, $d_{90}/d_{10} = 3.5$, 振实密度为 $1.45\ \text{g}/\text{cm}^3$, 表面官能团量 O/C 值为 0.002, BET 比表面积为 $1.1\ \text{m}^2/\text{g}$, 喇曼 R 值为 0.25, 喇曼半值宽度为 $24.5\ \text{cm}^{-1}$, 圆形度为 0.96。依据前述方法得到中值粒径、振实密度、BET 比表面积、表面官能团量 O/C 值、喇曼 R 值、喇曼半值宽度和圆形度的值。

根据 X 射线衍射测定比较例 5 的负极材料的结晶度,结果为 $d_{002} = 0.3360\ \text{nm}$, $L_{c004} = 690\ \text{nm}$ 。

另外,将比较例 5 的负极材料制成用于测定活性物质取向比的电极,取向比确定为 0.12。电极形成时施加的压制负荷为 400 kg。

使用比较例 5 的负极材料,类似于实施例 1 组装锂二次电池,测定放电容量、充放电效率、负荷特性、充电膨胀率和气体产生量。

表 1 表示出了比较例 5 的负极材料的性能评价结果。

比较例 6

用臭氧气体氧化实施例 1 中热处理之后得到的球形化石墨粉末,制得比较例 6 的负极材料。测定得到的比较例 6 的负极材料的性能,结果为,中值粒径为 $17\ \mu\text{m}$, $d_{90}/d_{10} = 2.5$, 振实密度为 $1.0\ \text{g}/\text{cm}^3$, 表面官能团量 O/C 值为 0.045, BET 比表面积为 $5.5\ \text{m}^2/\text{g}$, 喇曼 R 值为 0.03, 喇曼半值宽度为 $20.6\ \text{cm}^{-1}$, 圆形度为 0.94。

依据前述方法得到中值粒径、振实密度、BET 比表面积、表面官能团量 O/C 值、喇曼 R 值、喇曼半值宽度和圆形度的值。

根据 X 射线衍射测定比较例 6 的负极材料的结晶度,结果为 $d_{002} =$

0.3354 nm, $L_{c004} > 1000\text{\AA}$ (100 nm)。

另外，将比较例 6 的负极材料制成用于测定活性物质取向比的电极，取向比测定为 0.05。电极形成时施加的压制负荷为 58 kg。

使用比较例 6 的负极材料，以类似于实施例 1 的方式组装锂二次电池，测定放电容量、充放电效率、负荷特性、充电膨胀率和气体产生量。

表 1 表示出了比较例 6 的负极材料的性能评价结果。

表 1

	负极材料的性能					
	振实密度 (g/cm ³)	BET 比表面积 (m ² /g)	喇曼 R 值	喇曼半值 宽度 (cm ⁻¹)	表面官能团 量 O/C 值	体积平均粒 径 (μm)
实施例 1	1.0	5.4	0.03	20.5	<0.001	17
实施例 2	1.0	4.5	0.03	20.0	<0.001	23
实施例 3	0.9	4.5	0.03	20.3	<0.001	22
实施例 4	1.0	5.7	0.04	21.0	<0.001	17
实施例 5	1.0	5.7	0.11	21.3	0.015	19
实施例 6	1.16	2.6	0.09	21.5	<0.001	18
比较例 1	0.3	4.7	0.04	25.0	<0.001	17
比较例 2	0.7	4.0	0.03	22.9	<0.001	20
比较例 3	1.0	6.5	0.14	22.5	<0.001	17
比较例 4	1.0	7.5	0.27	23.5	0.032	17
比较例 5	1.4	1.1	0.12	24.5	0.002	17
比较例 6	1.0	5.5	0.03	20.6	0.045	17

（备注：实施例 5 和实施例 6 的负极材料的性能以混合后的负极材料的值表示）

表 1 (续)

	负极材料的评价结果					
	压制负荷 (kg)	放电容量 (mAh/g)	充放电效率 (%)	负荷特性 (%)	充电膨胀率 (%)	产生的气体量 (ppm)
实施例 1	60	360	91	85	34	5300
实施例 2	40	361	93	85	36	5200
实施例 3	36	360	93	82	40	5200
实施例 4	62	364	91	85	34	5600
实施例 5	48	361	91	83	37	5200
实施例 6	70	360	92	86	40	6800
比较例 1	压制后与铜箔剥离, 不能测定电池特性					
比较例 2	50	362	92	65	48	5100
比较例 3	58	362	90	85	34	6300
比较例 4	56	359	88	81	36	7000
比较例 5	400	329	90	88	23	5600
比较例 6	58	361	91	85	34	6500

如表 1 所示, 在比较例 1 的负极材料中, 尽管表面官能团量 O/C 值、BET 比表面积和喇曼 R 值在本发明限定的范围内, 但是振实密度远低于本发明限定的范围。结果, 在电极形成时涂布膜不均匀, 压制后与铜箔剥离, 不能测定电池特性。

在比较例 2 的负极材料中, 尽管表面官能团量 O/C 值、BET 比表面积和喇曼 R 值在本发明限定的范围内, 但是振实密度低于本发明限定的范围, 导致负荷特性低和充电膨胀率高。

在比较例 3 的负极材料中, 尽管振实密度、表面官能团量 O/C 值和 BET 比表面积在本发明限定的范围内, 但是由于热处理温度低, 喇曼 R 值超过本发明限定的范围, 导致气体产生量大。

在比较例 4 的负极材料中, 只有振实密度在本发明限定的范围内, 但是由于省去热处理, 表面官能团量 O/C 值、BET 比表面积和喇曼 R 值超过本发明限定的范围, 导致充放电效率低, 气体产生量大, 负荷特性低。

在比较例 5 的负极材料中, 因为人造石墨的热处理, 只有表面官能团

量 O/C 值在本发明限定的范围内，而振实密度、BET 比表面积和喇曼 R 值落在本发明限定的范围外，导致电极形成时压制负荷大，放电容量小。

在比较例 6 的负极材料中，尽管振实密度、BET 比表面积和喇曼 R 值在本发明限定的范围内，但是表面官能团量 O/C 值超过本发明限定的范围，导致气体产生量大。

与这些材料相比之下，在实施例 1~4 的负极材料中，振实密度、喇曼 R 值、表面官能团量 O/C 值和 BET 比表面积都满足本发明限定的范围。这些负极材料在电极形成时需要低的压制负荷，制备的电池表现出大的放电容量、高的充放电效率和高的高负荷特性。并且，这些电极表现出降低的充电膨胀率和降低的气体产生量。

实施例 5 和实施例 6 的负极材料含有规定范围内的量的满足本发明规定的范围的石墨粉末。结果，该负极材料在电极形成时需要低的压制负荷，制备的电池表现出大的放电容量、高的充放电效率和高的高负荷特性。并且，这些电极表现出降低的充电膨胀率和降低的气体产生量。

工业实用性

本发明的锂二次电池用负极材料甚至以高电极密度使用时也能制备各种电池特性的平衡优异的锂二次电池，例如在电极形成时的压制负荷小，放电容量大，充放电效率高，负荷特性优异，在电池充电时仅表现出少量的膨胀和产生少量的气体。因此，它可以适当地用在例如电子装置领域等各种使用锂二次电池的应用领域中。

本发明的制备锂二次电池用负极材料的方法能高效、稳定、低成本地制备锂二次电池用负极材料。因此，在锂二次电池的工业生产领域中，它具有重大的价值。

上面参照具体实施方案详细地解释了本发明。但是，本领域的技术人员明显看到，在不脱离本发明的目的和范围的情况下，可以对其进行各种修改。

本申请基于 2004 年 6 月 30 日提交的日本专利申请 2004-193359 和 2005 年 6 月 24 日提交的日本专利申请 2005-184856，这里以参见的方式引入它们的全部内容。