

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 7 部門第 1 区分

【発行日】平成 20 年 3 月 13 日 (2008.3.13)

【公開番号】特開 2006-49288 (P2006-49288A)

【公開日】平成 18 年 2 月 16 日 (2006.2.16)

【年通号数】公開・登録公報 2006-007

【出願番号】特願 2005-184856 (P2005-184856)

【国際特許分類】

H 0 1 M 4/58 (2006.01)

C 0 1 B 31/04 (2006.01)

H 0 1 M 4/02 (2006.01)

H 0 1 M 10/40 (2006.01)

【F I】

H 0 1 M 4/58

C 0 1 B 31/04 1 0 1 B

H 0 1 M 4/02 D

H 0 1 M 10/40 Z

【手続補正書】

【提出日】平成 20 年 1 月 18 日 (2008.1.18)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

黒鉛粉末 (A) からなるリチウム二次電池用負極材料であって、

該黒鉛粉末 (A) のタップ密度が  $0.8 \text{ g/cm}^3$  以上、 $1.35 \text{ g/cm}^3$  以下であり、表面官能基量 O/C 値が 0 以上、0.01 以下であり、BET 比表面積が  $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$  以上、 $7.0 \text{ m}^2/\text{g}$  以下であり、ラマン R 値が 0.02 以上、0.05 以下であることを特徴とする、リチウム二次電池用負極材料。

・表面官能基量 O/C 値：

X 線光電子分光法分析に於いて、C 1 s と O 1 s のスペクトルのピーク面積を求め、これに基づいて C と O の原子濃度比 O/C (O 原子濃度 / C 原子濃度) を算出し、この値を表面官能基量 O/C 値とする。

・ラマン R 値：

ラマンスペクトル分析に於いて、 $1580 \text{ cm}^{-1}$  付近のピーク  $P_A$  の強度  $I_A$  と、 $1360 \text{ cm}^{-1}$  付近のピーク  $P_B$  の強度  $I_B$  を測定し、その強度比 R ( $R = I_B / I_A$ ) を算出し、この値をラマン R 値とする。

【請求項 2】

該黒鉛粉末 (A) の体積基準平均粒径が  $10 \mu\text{m}$  以上、 $50 \mu\text{m}$  以下であり、体積基準における 90% 粒径と 10% 粒径との比 ( $d_{90} / d_{10}$ ) が 1.5 以上、4.0 以下であることを特徴とする、請求項 1 記載のリチウム二次電池用負極材料。

【請求項 3】

該黒鉛粉末 (A) が、天然黒鉛を処理して得られる

ことを特徴とする、請求項 1 又は請求項 2 に記載のリチウム二次電池用負極材料。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 の何れか一項に記載の負極材料に、天然黒鉛、人造黒鉛、非晶質被覆黒鉛

、樹脂被覆黒鉛、及び非晶質炭素の中から選ばれる一種以上の炭素材料（Ｂ）を混合してなる、リチウム二次電池用負極材料であって、

黒鉛粉末（Ａ）及び炭素材料（Ｂ）の総量に対する炭素材料（Ｂ）の割合が５重量％以上、９５重量％以下である

ことを特徴とする、リチウム二次電池用負極材料。

【請求項５】

炭素材料（Ｂ）が、

（ｉ）天然黒鉛粒子を黒鉛化可能な炭素質であるバインダが熱処理されたものにより一部ないし全てが被覆された炭素材料、及び、

（ii）黒鉛化可能な炭素質であるバインダが熱処理されたものにより天然黒鉛粒子同士が結合された炭素材料

からなる群より選ばれる少なくとも一つ以上の炭素材料であるとともに、

黒鉛粉末（Ａ）及び炭素材料（Ｂ）の総量に対する炭素材料（Ｂ）の割合が１０重量％以上、９０重量％以下である

ことを特徴とする、請求項４記載のリチウム二次電池用負極材料。

【請求項６】

リチウム二次電池用負極材料を製造する方法であって、

タップ密度が $0.8\text{ g/cm}^3$ 以上、 $1.35\text{ g/cm}^3$ 以下であり、ＢＥＴ比表面積が $3.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $11.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、真密度が $2.25\text{ g/cm}^3$ 以上である天然黒鉛を、１６００以上、３２００以下で熱処理することにより、表面官能基量 $\text{O/C}$ 値が０．０１以下の黒鉛粉末（Ｃ）を得る

ことを特徴とする、リチウム二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項７】

該天然黒鉛が、球形化処理された黒鉛粉末である

ことを特徴とする、請求項６記載のリチウム二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項８】

該熱処理後の黒鉛粉末（Ｃ）と、天然黒鉛、人造黒鉛、非晶質被覆黒鉛、樹脂被覆黒鉛、及び非晶質炭素の中から選ばれる少なくとも一つ以上の炭素材料（Ｂ）とを、（Ｃ）及び（Ｂ）の総量に対して（Ｂ）の割合が５重量％以上、９５重量％以下となるように混合する

ことを特徴とする、請求項６又は請求項７に記載のリチウム二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項９】

炭素材料（Ｂ）が、

（ｉ）天然黒鉛粒子を黒鉛化可能な炭素質であるバインダが熱処理されたものにより一部ないし全てが被覆された炭素材料、及び、

（ii）黒鉛化可能な炭素質であるバインダが熱処理されたものにより天然黒鉛粒子同士が結合された炭素材料

からなる群より選ばれる少なくとも一つ以上の炭素材料であるとともに、

黒鉛粉末（Ｃ）及び炭素材料（Ｂ）の総量に対する炭素材料（Ｂ）の割合が１０重量％以上、９０重量％以下となるように混合する

ことを特徴とする、請求項８記載のリチウム二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項１０】

集電体と、該集電体上に形成された活物質層とを備えると共に、

該活物質層が、請求項１～５の何れか一項に記載のリチウム二次電池用負極材料を含有する

ことを特徴とする、リチウム二次電池用負極。

【請求項１１】

集電体と、該集電体上に形成された活物質層とを備えると共に、

該活物質層が、請求項６～９の何れか一項に記載の方法によって製造されたりチウム二

次電池用負極材料を含有する

ことを特徴とする、リチウム二次電池用負極。

【請求項 12】

リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極及び負極、並びに電解質を備えと共に、  
該負極が、請求項 10 又は請求項 11 に記載のリチウム二次電池用負極である  
ことを特徴とする、リチウム二次電池。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0028】

円形度（相当円の周囲長／粒子投影面積を持つ円の周囲長）としては、フロー式粒子像分析装置（例えば、シスメックス社製 FPIA）を用い、測定対象（ここでは黒鉛材料）0.2 g を界面活性剤であるポリオキシエチレン（20）ソルビタンモノラウレートの 0.2 体積％水溶液（約 50 ml）に混合し、28 kHz の超音波を出力 60 W で 1 分間照射した後、検出範囲を 0.6 ～ 40  $\mu\text{m}$  に指定し、10 ～ 40  $\mu\text{m}$  の範囲の粒子について測定した値を用いることができる。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0153

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0153】

混合により得られた実施例 5 の負極材料の物性を測定したところ、メジアン径 19  $\mu\text{m}$ 、 $d_{90} / d_{10} = 2.5$ 、タップ密度 1.0  $\text{g} / \text{cm}^3$ 、表面官能基量 O / C 値 0.015、BET 比表面積 5.7  $\text{m}^2 / \text{g}$ 、ラマン R 値 0.11、ラマン半値幅 21.3  $\text{cm}^{-1}$ 、円形度 0.94 であった。なお、メジアン径、タップ密度、BET 比表面積、表面官能基量 O / C 値、ラマン R 値、ラマン半値幅、円形度は、前記記載の手法にて測定した値を用いた。