



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I853980 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：109123571

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 07 月 13 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/583 (2010.01)**H01M4/133 (2010.01)**H01M10/0525(2010.01)*

(30)優先權：2019/07/31 世界智慧財產權組織 PCT/JP2019/030012

(71)申請人：日商力森諾科股份有限公司 (日本) RESONAC CORPORATION (JP)
日本(72)發明人：宮內隆行 MIYAUCHI, TAKAYUKI (JP)；佐藤健 SATO, TAKESHI (JP)；池田裕
介 IKEDA, YUSUKE (JP)；香川拓也 KAGAWA, TAKUYA (JP)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

(56)參考文獻：

TW 201616708A1

審查人員：傅俊中

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 33 頁

(54)名稱

鋰離子二次電池用負極材料、鋰離子二次電池用負極及鋰離子二次電池

(57)摘要

一種鋰離子二次電池用負極材料，其包含多個扁平狀的石墨粒子集合或結合的狀態的粒子，對於利用雷射繞射-散射法而測定的體積基準的粒徑， $9.516\ \mu\text{m}$ 的累計值為 8.0% 以下，粒度分佈的標準偏差為 0.22 以下，比表面積為 $3.0\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下。

An anode material for lithium ion secondary battery includes a particle in which a plural of flat graphite particles are aggregated or connected, and, in a particle size on volume basis measured by a method of a laser diffraction scattering method, a standard deviation of a particle size distribution is not more than 0.22, and a specific surface area of the anode material is not more than $3.0\ \text{m}^2/\text{g}$.



I853980

【發明摘要】

【中文發明名稱】 鋰離子二次電池用負極材料、鋰離子二次電池用負極及鋰離子二次電池

【英文發明名稱】 ANODE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, ANODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

【中文】

一種鋰離子二次電池用負極材料，其包含多個扁平狀的石墨粒子集合或結合的狀態的粒子，對於利用雷射繞射-散射法而測定的體積基準的粒徑，9.516 μm 的累計值為 8.0%以下，粒度分佈的標準偏差為 0.22 以下，比表面積為 3.0 m^2/g 以下。

【英文】

An anode material for lithium ion secondary battery includes a particle in which a plural of flat graphite particles are aggregated or connected, and, in a particle size on volume basis measured by a method of a laser diffraction scattering method, a standard deviation of a particle size distribution is not more than 0.22, and a specific surface area of the anode material is not more than 3.0 m^2/g .

【指定代表圖】 無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 鋰離子二次電池用負極材料、鋰離子二次電池用負極及鋰離子二次電池

【英文發明名稱】 ANODE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, ANODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種鋰離子二次電池用負極材料、鋰離子二次電池用負極及鋰離子二次電池。

【先前技術】

【0002】 鋰離子二次電池與鎳-鎘電池、鎳-氫電池、鉛蓄電池等其他二次電池相比能量密度更高，因此廣泛用作筆記型個人電腦、行動電話等可攜式電化製品用的電源。另外，不僅於較小型的電化製品中，亦期待鋰離子二次電池利用於電動汽車、蓄電用電源等中。

【0003】 作為鋰離子二次電池的負極的材料（負極材料），廣泛使用石墨。作為使用石墨的負極材料的製造方法，例如於專利文獻 1 中記載有如下方法：將混合碳材料與黏合劑等而獲得的混合物粉碎，於使用模具將所獲得的粉碎物成形的狀態下進行石墨化處理，將所獲得的石墨化物進一步粉碎。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]國際公開第 2015/147012 號

【發明內容】

【0005】 [發明所欲解決之課題]

鋰離子二次電池於電化製品、電動汽車、蓄電用電源等中的需求提高，伴隨於此要求電池性能的提高。例如，作為鋰離子二次電池的電池性能，要求縮短於充電點的充電時間、即提高快速充電性能，進而要求提高與電池的壽命相關的循環特性。

【0006】 鑑於所述情況，本發明的課題在於提供一種可製造快速充電特性及循環特性優異的鋰離子二次電池的鋰離子二次電池用負極材料及鋰離子二次電池用負極、以及快速充電特性及循環特性優異的鋰離子二次電池。

[解決課題之手段]

【0007】 用以解決所述課題的具體的方法包括以下的實施方式。

< 1 > 一種鋰離子二次電池用負極材料，其包含多個扁平狀的石墨粒子集合或結合的狀態的粒子，對於利用雷射繞射-散射法而測定的體積基準的粒徑，9.516 μm 的累計值為 8.0% 以下，粒度分佈的標準偏差為 0.22 以下，比表面積為 3.0 m^2/g 以下。

< 2 > 如 < 1 > 所述的鋰離子二次電池用負極材料，其中石墨化度為 93% 以上。

< 3 > 如 < 1 > 或 < 2 > 所述的鋰離子二次電池用負極材料，

其中比表面積為 $0.5 \text{ m}^2/\text{g} \sim 2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

<4> 如<1>至<3>中任一項所述的鋰離子二次電池用負極材料，其中包含所述鋰離子二次電池用負極材料的組成物層的回彈率為 $2.0\% \sim 4.0\%$ 。

【0008】 <5> 一種鋰離子二次電池用負極，具有：集電體、以及設置於所述集電體上的包含如<1>至<4>中任一項所述的鋰離子二次電池用負極材料的負極材料層。

【0009】 <6> 一種鋰離子二次電池，包括：正極、如<5>所述的鋰離子二次電池用負極、以及電解質。

[發明的效果]

【0010】 根據本發明，可提供可製造快速充電特性及循環特性優異的鋰離子二次電池的鋰離子二次電池用負極材料及鋰離子二次電池用負極、以及快速充電特性及循環特性優異的鋰離子二次電池。

【實施方式】

【0011】 以下，對用以實施本發明的形態進行詳細說明。但是，本發明並不限定於以下的實施形態。於以下的實施形態中，其構成要素（亦包括要素步驟等）除了特別明示的情況、認為原理上明確為必須的情況等外，並非必須。關於數值及其範圍亦同樣如此，並不限制本發明。

於本揭示中，用語「步驟」除自其他步驟獨立的步驟，即便於無法與其他步驟明確區別的情況下，只要達成該步驟的目的，

則亦包含該步驟。

於本揭示中，使用「～」所表示的數值範圍中包含「～」的前後所記載的數值分別作為最小值及最大值。

於本揭示中階段性記載的數值範圍中，一個數值範圍中所記載的上限值或下限值亦可置換為其他階段性記載的數值範圍的上限值或下限值。另外，於本揭示中所記載的數值範圍中，該數值範圍的上限值或下限值亦可置換為實施例中所示的值。

於本揭示中，各成分亦可包含多種相符的物質。於在組成物中存在多種與各成分相符的物質的情況下，只要無特別說明，則各成分的含有率或含量是指組成物中所存在的該多種物質的合計含有率或含量。

於本揭示中，亦可包含多種與各成分相符的粒子。於在組成物中存在多種與各成分相符的粒子的情況下，只要無特別說明，則各成分的粒徑是指關於組成物中所存在的該多種粒子的混合物的值。

於本揭示中，用語「層」除當觀察該層所存在的區域時形成於該區域的整體中的情況，亦包含僅形成於該區域的一部分中的情況。

【0012】 < 鋰離子二次電池用負極材料 >

本揭示的鋰離子二次電池用負極材料（以下，亦簡稱為負極材料）包含多個扁平狀的石墨粒子集合或結合的狀態的複合粒子，對於利用雷射繞射-散射法而測定的體積基準的粒徑， $9.516\ \mu\text{m}$

的累計值為 8.0%以下，粒度分佈的標準偏差為 0.22 以下，比表面積為 3.0 m²/g 以下。

【0013】 本揭示的負極材料藉由包含多個扁平狀的石墨粒子集合或結合的狀態的粒子，可製造快速充電效率優異的鋰離子二次電池。進而，所述負極材料中對於利用雷射繞射-散射法而測定的體積基準的粒徑，9.516 μm 的累計值為 8.0%以下，粒度分佈的標準偏差為 0.22 以下。藉此，負極材料中粒徑較小的粒子的量少，粒度的不均小，結果，可製造快速充電效率優異的鋰離子二次電池。

【0014】 另外，本揭示的負極材料的比表面積為 3.0 m²/g 以下，比表面積較小。藉此，可減少負極材料與電解液的接觸面積，因此可抑制電解液的分解反應，延長電池的壽命，從而可製造循環特性優異的鋰離子二次電池。

【0015】 本揭示的負極材料中，就快速充電性能的觀點而言，對於利用雷射繞射-散射法而測定的體積基準的粒徑，9.516 μm 的累計值更佳為 7%以下，進而佳為 6%以下。

【0016】 本揭示的負極材料中，就快速充電性能的觀點而言，對於利用雷射繞射-散射法而測定的體積基準的粒徑，粒度分佈的標準偏差更佳為 0.20 以下，進而佳為 0.18 以下。

本揭示的負極材料的粒度分佈的標準偏差的下限並無特別限定，例如可為 0.10 以上，亦可為 0.15 以上。

【0017】 就循環特性及保存特性的觀點而言，負極材料的比表面

積較佳為 $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下，更佳為 $0.5 \text{ m}^2/\text{g} \sim 2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ，進而佳為 $0.7 \text{ m}^2/\text{g} \sim 2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

關於負極材料的比表面積，使用比表面積/細孔分佈測定裝置（例如，福勞索步（Flowsorb）III 2310，島津製作所股份有限公司），使用氮與氦的混合氣體（氮：氦=3：7），並利用相對壓力 0.3 的一點法測定液態氮溫度（77K）下的氮吸附，利用布厄特（Brunauer Emmett and Teller，BET）法算出即可。

【0018】 就鋰離子二次電池的容量的觀點而言，負極材料的石墨化度較佳為 93% 以上，更佳為 94% 以上，進而佳為 95% 以上。

就快速充電性能的觀點而言，負極材料的石墨化度較佳為 98% 以下。

負極材料的石墨化度可利用後述的實施例中記載的方法來求出。

【0019】 負極材料亦可包含球狀的石墨粒子。於負極材料包含球狀的石墨粒子的情況下，由於球狀的石墨粒子其本身為高密度，故有可減輕用以獲得所期望的電極密度而所需的製造負極材料時的壓製壓力的傾向。

【0020】 作為球狀的石墨粒子，可列舉球狀人造石墨、球狀天然石墨等。就負極的高密度化的觀點而言，球狀的石墨粒子較佳為高密度的石墨粒子。具體而言，較佳為實施粒子球形化處理而可高敲緊密度化的球狀天然石墨。進而，包含球狀天然石墨的負極材料層的剝離強度優異，有即便以強力壓製亦不易自集電體剝離

的傾向。

【0021】 於負極材料包含球狀的石墨粒子的情況下，亦可包含所述扁平狀的石墨粒子與球狀的石墨粒子。於負極材料包含所述扁平狀的石墨粒子與球狀的石墨粒子的情況下，兩者的比例並無特別限制，可根據所期望的電極密度、壓製時的壓力條件、所期望的電池特性等設定。

【0022】 作為負極材料包含扁平狀的石墨粒子與球狀的石墨粒子的情況，可列舉扁平狀的石墨粒子與球狀的石墨粒子混合的狀態、扁平狀的石墨粒子與球狀的石墨粒子結合的狀態（以下，亦稱為複合粒子）等。作為複合粒子，例如可列舉扁平狀的石墨粒子與球狀的石墨粒子經由有機物的碳化物而結合的狀態的粒子。

【0023】 負極材料的平均粒徑並無特別限制。例如較佳為 5 μm ~ 40 μm ，更佳為 10 μm ~ 30 μm ，進而佳為 10 μm ~ 25 μm 。平均粒徑例如可與所述扁平狀的石墨粒子的平均粒徑同樣地，利用掃描式電子顯微鏡進行測定，亦可為利用雷射繞射-散射法而測定的體積平均粒徑。

【0024】 作為使用負極材料來製造電極（負極）的情況下的平均粒徑的測定方法，可列舉：製作試樣電極，並將該電極埋入環氧樹脂後，進行鏡面研磨，藉由掃描式電子顯微鏡（例如，基恩士（Keyence）股份有限公司製造，「VE-7800」）觀察電極剖面的方法；使用離子研磨裝置（例如，日立高新技術（Hitachi High-Technologies）股份有限公司製造，「E-3500」）製作電極剖面，

藉由掃描式電子顯微鏡（例如，基恩士（Keyence）股份有限公司製造，「VE-7800」）進行測定的方法等。該情況下的平均粒徑是自觀察到的粒子中任意選擇的 100 個的粒徑的中間值。

【0025】 所述試樣電極例如可藉由以下方式製作：將負極材料 98 質量份、作為黏合劑的苯乙烯丁二烯樹脂 1 質量份、及作為增黏劑的羧基甲基纖維素 1 質量份的混合物作為固體成分，添加水製作分散液，在厚度為 10 μm 的銅箔上以厚度成為 70 μm 左右（塗敷時）的方式塗敷所述分散液後，在 105°C 下進行 1 小時乾燥。

【0026】 負極材料製成負極（於負極的製作中伴隨壓製步驟的情況下，為壓製後的負極）時的配向性可為 40 以下，亦可為 20 以下，抑或可為 15 以下。另外，所述配向性亦可為 10 以上。

負極材料的配向性是表示負極中所含的負極材料的粒子的配向程度的指標。配向性小意味著負極材料的粒子朝向無規的方向。即，意味著因壓製時的壓力而石墨粒子沿集電體的表面配向的情況得到了抑制。

【0027】 於本揭示中，負極的配向性是藉由利用將 $\text{CuK}\alpha$ 射線作為 X 射線源的 X 射線繞射裝置，測定試樣電極的表面而求出。具體而言，測定試樣電極的表面的 X 射線繞射圖案，根據在繞射角 $2\theta=53^\circ\sim 56^\circ$ 左右所檢測的碳（004）面繞射峰值、與在繞射角 $2\theta=70^\circ\sim 80^\circ$ 左右所檢測的碳（110）面繞射峰值的強度，藉由下述式（1）求出。

$$(004)\text{面繞射峰值強度}/(110)\text{面繞射峰值強度}\cdots\text{式}(1)$$

【0028】 包含鋰離子二次電池用負極材料的組成物層的回彈率較佳為 2.0%~4.0%，更佳為 3.8%以下。藉由所述的回彈率處於規定的範圍，可使負極內的電阻分佈均勻化，結果，有鋰離子二次電池的快速充電性能提高的傾向。

【0029】 所述回彈率可為 2.5%以上，亦可為 3.0%以上。另外，所述回彈率是利用以下的方法測定的值。

(1) 將負極材料 96 質量份、苯乙烯丁二烯橡膠 1.5 質量份、羧基甲基纖維素 1.5 質量份、及碳黑 1.0 質量份混合後，加入水而獲得組成物。

(2) 以塗佈量為 10 mg/cm² 的方式將所述 (1) 中獲得的組成物塗佈於集電體 (厚度 10 μm 的銅箔) 上後，使其乾燥而形成組成物層。

(3) 對所述 (2) 中形成的組成物層進行加壓，製成加壓後電極後，使用真空乾燥機在 130℃ 下乾燥 8 小時。加壓是以真空乾燥後的密度為 1.60 g/cm² 的方式進行。

(4) 回彈率是測定加壓後電極於真空乾燥前後的電極密度變化，由下述式來計算。

回彈率 (絕對值) = $|1 - (\text{真空乾燥後電極密度} / \text{真空乾燥前電極密度})| \times 100$

【0030】 [負極材料的製造方法]

以下說明本揭示的負極材料的製造方法的一例。再者，本揭示的負極材料並不限定於利用以下的製造方法所製造者。

本揭示的負極材料的製造方法的一例包括：

(a) 獲得包含能夠石墨化的骨材、與能夠石墨化的黏合劑的混合物的步驟；

(b) 將所述混合物成形而獲得成形物的步驟；

(c) 將所述成形物石墨化而獲得石墨化物的步驟；以及

(d) 將所述石墨化物粉碎而獲得粉碎物的步驟。

所述方法的各步驟可連續進行，亦可不連續進行。另外，所述方法的各步驟可於相同的場所進行，亦可於不同的場所進行。

【0031】 於步驟 (a) 中，獲得包含能夠石墨化的骨材與能夠石墨化的黏合劑的混合物。獲得混合物的方法並無特別限制，可使用捏合機等進行。混合較佳為於能夠石墨化的黏合劑軟化的溫度下進行。具體而言，於能夠石墨化的黏合劑為瀝青、焦油等的情況下，可為 50°C ~ 300°C，於能夠石墨化的黏合劑為熱硬化性樹脂的情況下，可為 20°C ~ 100°C。

【0032】 能夠石墨化的骨材只要為藉由石墨化處理而進行石墨化者，則並無特別限制。具體而言，可列舉：弗勞德焦炭 (Froude coke)、針狀焦炭、鑲嵌狀焦炭等焦炭，其中較佳為使用針狀焦炭。能夠石墨化的骨材較佳為粒子狀。

【0033】 能夠石墨化的骨材的平均粒徑例如較佳為 5 μm ~ 40 μm，更佳為 10 μm ~ 30 μm，進而佳為 10 μm ~ 25 μm。平均粒徑例如為後述的利用雷射繞射-散射法而測定的體積平均粒徑 (D50)。

【0034】 能夠石墨化的骨材的粒度分佈的標準偏差例如較佳為 0.20 以下，更佳為 0.18 以下，進而佳為 0.16 以下。藉由所述骨材的粒度分佈的標準偏差為 0.20 以下，可減少骨材的粒度的不均，亦可抑制所獲得的粉碎物的粒度的不均。藉由將包含粒徑的不均小的粉碎物的負極材料用於製作鋰離子二次電池，可使負極內的電阻分佈均勻化，結果，有鋰離子二次電池的快速充電性能提高的傾向。進而，藉由減少骨材的粒度的不均，即便減少能夠石墨化的黏合劑的含有率或含量亦可較佳地確保作為黏合劑的功能。粒度分佈的標準偏差例如為利用雷射繞射-散射法而測定的值（體積基準）。

能夠石墨化的骨材的粒度分佈的標準偏差的下限並無特別限定，例如可為 0.05 以上，亦可為 0.10 以上。

【0035】 作為將能夠石墨化的骨材的平均粒徑及能夠石墨化的骨材的粒度分佈的標準偏差調整為所述範圍的方法，例如可列舉：利用篩進行的分級、風力分級、濕式分級等。

【0036】 能夠石墨化的黏合劑只要為藉由石墨化處理而進行石墨化者，則並無特別限制。具體而言，可列舉：煤系、石油系、人造等的瀝青及焦油、熱塑性樹脂、熱硬化性樹脂等。

【0037】 混合物中的各材料的調配比並無特別限制。例如，相對於能夠石墨化的骨材 100 質量份，能夠石墨化的黏合劑的含量可為 10 質量份～30 質量份，亦可為 12 質量份～25 質量份，抑或可為 14 質量份～20 質量份。若黏合劑的量為 10 質量份以上，則有

作為能夠石墨化的骨材的黏合劑而較佳地發揮功能的傾向。若黏合劑的量為 30 質量份以下，則有可充分確保混合物中的固定碳量，產率優異的傾向。

【0038】 相對於混合物 100 質量%，能夠石墨化的黏合劑的含有率較佳為 25 質量%以下，更佳為 20 質量%以下，進而佳為 10 質量%～19 質量%，特佳為 12 質量%～18 質量%。

【0039】 混合物中所含的能夠石墨化的骨材及能夠石墨化的黏合劑分別可僅為一種，亦可為兩種以上。另外，混合物亦可包含該些以外的成分。作為能夠石墨化的骨材及能夠石墨化的黏合劑以外的成分，可列舉：石墨、分散劑、石墨化觸媒等。

【0040】 混合物可包含石墨。作為石墨，可列舉天然石墨、人造石墨等。石墨較佳為粒子狀。混合物可僅包含一種石墨，亦可包含兩種以上。

【0041】 就於步驟 (b) 中容易分散混合物中的成分的觀點而言，混合物較佳為包含分散劑。藉由混合物包含分散劑，可抑制將石墨化物粉碎而獲得的粉碎物的粒度的不均，容易獲得粒度一致的粉碎物。結果，有鋰離子二次電池的快速充電性能提高的傾向。

進而，混合物包含分散劑的情況有助於抑制能夠石墨化的黏合劑的量，從而亦可期待負極材料的初次充放電效率等電池特性的改善。

【0042】 分散劑的種類並無特別限制。具體而言，可列舉：液態石蠟、固態石蠟、聚乙烯蠟等烴；硬脂酸、油酸、芥酸、12 羥基

硬脂酸等脂肪酸；硬脂酸鋅、硬脂酸鉛、硬脂酸鋁、硬脂酸鈣、硬脂酸鎂等脂肪酸金屬鹽；硬脂酸醯胺、油酸醯胺、芥酸醯胺、亞甲基雙硬脂酸醯胺、伸乙基雙硬脂酸醯胺等脂肪酸醯胺；硬脂酸單甘油酯、硬脂酸硬脂酯、硬化油等脂肪酸酯；硬脂基醇等高級醇等。該些中，脂肪酸不易對負極材料的性能帶來影響，於常溫下為固體因此容易處理，於步驟（a）的溫度下熔融因此均勻地分散，於石墨化處理之前的過程中消失且廉價，故而較佳，更佳為硬脂酸。

【0043】 於混合物包含分散劑的情況下，其量並無特別限制。例如，分散劑相對於混合物整體的含有率可為 0.1 質量%~20 質量%，亦可為 0.5 質量%~10 質量%，抑或可為 0.5 質量%~5 質量%。

【0044】 就促進能夠石墨化的骨材或黏合劑的石墨化的觀點而言，混合物較佳為包含石墨化觸媒。石墨化觸媒的種類並無特別限制。具體而言，可列舉矽、鐵、鎳、鈦、硼等具有石墨化觸媒作用的物質、該些物質的碳化物、氧化物、氮化物等。

【0045】 於混合物包含石墨化觸媒的情況下，其量並無特別限制。例如，石墨化觸媒相對於混合物整體的含有率可為 0.1 質量%~50 質量%，亦可為 0.5 質量%~40 質量%，抑或可為 0.5 質量%~30 質量%。

【0046】 於步驟（b）中，將步驟（a）中獲得的混合物成形而獲得成形物。較佳為可藉由單軸壓製等而成形為規定形狀。藉由以所述方式進行成形，可於將混合物石墨化時增加向石墨化爐的填

充量而提高生產性，或提高石墨化觸媒的效果。

【0047】 作為混合物中所含的能夠石墨化的黏合劑軟化的狀態，例如可列舉混合物的溫度為混合物中所含的能夠石墨化的黏合劑軟化的溫度以上的狀態。能夠石墨化的黏合劑的軟化的狀態只要可將混合物成形為所期望的狀態，則並無特別限制。於某實施方式中，混合物的成形可於混合物的溫度為 80°C 以上的狀態下進行，亦可於 100°C 以上的狀態下進行。就抑制混合物中的揮發成分的揮發的觀點而言，混合物的成形可於混合物的溫度為 200°C 以下的狀態下進行，亦可於 120°C 以下的狀態下進行。

【0048】 步驟 (b) 中成形的混合物可於步驟 (a) 中獲得後維持能夠石墨化的黏合劑軟化的狀態，亦可於步驟 (a) 中獲得後暫時冷卻，之後藉由加熱等形成能夠石墨化的黏合劑軟化的狀態 (其中，未被粉碎)。

【0049】 於步驟 (b) 中，將混合物成形的方法並無特別限制。例如可列舉：於模具等容器內放入混合物並沿單軸方向加壓的模塑成形法、於模具等容器內放入混合物並於上表面載置巨頭，對模框賦予振動及衝擊而成形的振動成形法、藉由橫向按壓壓製將混合物自噴嘴等擠出而成形的擠出成形法等。就改善成形物的生產效率的觀點而言，較佳為擠出成形。

【0050】 於步驟 (b) 中，所獲得的成形物的密度並無特別限定，例如較佳為 1.3 g/cm³ 以下。藉此，可於獲得密度比較小的成形物後，將所述成形物石墨化，繼而將石墨化物粉碎，較將使用密度

比較大的成形物而獲得的石墨化物粉碎的情況而言，可更容易地將石墨化物粉碎。結果，有可獲得比表面積小的粉碎物的傾向。藉由將包含比表面積小的粉碎物的負極材料用於製作鋰離子二次電池，可減少負極材料與電解液的接觸面積，因此可抑制電解液的分解反應，延長電池的壽命，有可製造循環特性優異的鋰離子二次電池的傾向。

【0051】 於步驟（b）中，就負極材料的生產性及鋰離子二次電池的循環特性的觀點而言，所獲得的成形物的密度更佳為 $0.8 \text{ g/cm}^3 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ 以下，進而佳為 $0.9 \text{ g/cm}^3 \sim 1.1 \text{ g/cm}^3$ 。

【0052】 步驟（b）中獲得的成形物較佳為於步驟（c）中將成形物石墨化之前實施熱處理。藉由實施熱處理，去除混合物中所含的無助於石墨化的有機物成分，有可抑制石墨化處理中的氣體產生等的傾向。

【0053】 所述熱處理的溫度並無特別限制，但較佳為較步驟（c）中的熱處理的溫度更低的溫度。例如亦可於 $500^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 的範圍內進行。

【0054】 於步驟（c）中，將步驟（b）中獲得的成形物石墨化。只要為混合物中所含的能夠石墨化的成分可進行石墨化的條件，則將成形物石墨化的方法並無特別限制。例如可列舉於混合物難以氧化的環境中進行熱處理的方法。混合物難以氧化的環境並無特別限制，可列舉氮、氬等惰性環境、真空等。

【0055】 用以石墨化的熱處理的溫度例如可為 1500°C 以上，亦可

為 2000°C 以上，抑或可為 2500°C 以上，亦可為 2800°C 以上。熱處理的溫度的上限並無特別限制，例如可為 3200°C 以下。若熱處理的溫度為 1500°C 以上，則產生結晶的變化，有容易進行石墨化的傾向。若煨燒溫度為 2000°C 以上，則有石墨的結晶的擴展變得更良好的傾向。另外，有於使用石墨化觸媒時可減少源自殘存的石墨化觸媒的灰分量的傾向。另一方面，若用以石墨化的熱處理的溫度為 3200°C 以下，則有抑制石墨的一部分昇華的傾向。

【0056】 於步驟 (d) 中，將步驟 (c) 中獲得的石墨化物進行粉碎而獲得粉碎物。粉碎的方法並無特別限制，可使用噴射磨機、振動磨機、針式磨機、鎚磨機等利用已知的方法來進行。粉碎物可以成為所期望的大小的方式調整粒徑。粒徑的調整方法並無特別限制，可列舉使用所述粉碎用的裝置進行的方法、使用篩的方法等。

【0057】 視需要亦可對步驟 (d) 中獲得的粉碎物，實施 (e) 於粉碎物的表面的至少一部分配置低結晶性碳的步驟、(f) 將粉碎物與其他負極活性物質混合的步驟等。

【0058】 作為步驟 (e) 中於粉碎物的表面的至少一部分配置低結晶性碳的方法，例如可列舉將藉由熱處理而可成為低結晶性碳的物質（樹脂等）與粉碎物混合並進行熱處理的方法。若於粉碎物的表面的至少一部分配置低結晶性碳，則有將其設為負極材料的鋰離子二次電池的快速充放電特性等輸入輸出特性提高的情況。

【0059】 步驟（f）中將粉碎物與其他負極活性物質混合的方法並無特別限制。藉由將粉碎物與其他負極活性物質混合，與僅將粉碎物用作負極活性物質的情況相比，有可改善鋰離子二次電池的所期望的特性的情況。作為其他負極活性物質，可列舉天然石墨、人造石墨等石墨粒子、包含可吸藏及釋放鋰離子的元素的粒子等，但不限制於該些。作為可吸藏及釋放鋰離子的元素，並無特別限定，例如可列舉 Si、Sn、Ge、In 等。

【0060】 步驟（f）中獲得的粉碎物包含多個扁平狀的石墨粒子集合或結合的狀態的粒子。所述粉碎物亦可包含多個扁平狀的石墨粒子以所述石墨粒子的主面相互不平行的方式集合或結合的狀態的粒子（以下，亦稱為石墨二次粒子）。

【0061】 若粉碎物為石墨二次粒子的狀態，則於進行用以負極的高密度化的壓製時，負極材料的粒子沿著集電體的方向配向的現象得到抑制，有可充分確保於負極材料出入的鋰離子的路徑的傾向。

【0062】 進而，藉由包含多個扁平狀的石墨粒子集合或結合的狀態的粒子，利用存在於多個扁平狀的石墨粒子之間的空隙，可減輕壓製時所施加的壓力對各個石墨粒子帶來的影響，有可抑制石墨粒子的破壞、龜裂的產生等的傾向。

【0063】 本揭示中所謂「扁平狀的石墨粒子」，是指形狀上具有各向異性的非球狀的石墨粒子。作為扁平狀的石墨粒子，可列舉具有鱗狀、鱗片狀、局部塊狀等形狀的石墨粒子。

【0064】 扁平狀的石墨粒子於將長軸方向的長度設為 A 、將短軸方向的長度設為 B 時，以 A/B 表示的縱橫比例如較佳為 $1.2 \sim 20$ ，更佳為 $1.3 \sim 10$ 。若縱橫比為 1.2 以上，則粒子間的接觸面積增加，有導電性進一步提高的傾向。若縱橫比為 20 以下，則有鋰離子二次電池的快速充放電特性等輸入輸出特性進一步提高的傾向。

【0065】 縱橫比是藉由顯微鏡對石墨粒子進行觀察，並任意選擇 100 個石墨粒子來測定各自的 A/B ，取該些測定值的算術平均值者。於縱橫比的觀察中，長軸方向的長度 A 及短軸方向的長度 B 以如下方式測定。即，於使用顯微鏡觀察到的石墨粒子的投影圖像中，選擇作為與石墨粒子的外周外切的兩條平行切線的、該兩條切線之間的距離最大的切線 $a1$ 及切線 $a2$ ，將該切線 $a1$ 及切線 $a2$ 之間的距離設為長軸方向的長度 A 。另外，選擇作為與石墨粒子的外周外切的兩條平行切線的、該兩條切線之間的距離最小的切線 $b1$ 及切線 $b2$ ，將該切線 $b1$ 及切線 $b2$ 之間的距離設為短軸方向的長度 B 。

【0066】 於本揭示中，所謂石墨二次粒子的「主面不平行」，是指多個扁平狀的石墨粒子的剖面積最大的面（主面）不在一定方向上對齊。多個扁平狀的石墨粒子的主面是否相互不平行可藉由顯微鏡觀察進行確認。藉由多個扁平狀的石墨粒子以主面相互不平行的狀態集合或結合，可抑制扁平狀的石墨粒子於負極內的主面的配向性的提高，且可抑制伴隨充電的負極的膨脹，從而有鋰離子二次電池的循環特性進一步提高的傾向。

再者，石墨二次粒子亦可局部地包含多個扁平狀的石墨粒子以各自的主面平行的方式集合或結合的狀態的結構。

【0067】 於本揭示中，所謂多個扁平狀的石墨粒子「集合或結合的狀態」，是指兩個以上的扁平狀的石墨粒子集合或結合的狀態。所謂「結合」，是指彼此的粒子直接或經由碳物質而化學性地結合的狀態。所謂「集合」，是指彼此的粒子未化學性地結合，而是利用其形狀等而保持作為集合體的形狀的狀態。扁平狀的石墨粒子亦可經由碳物質而集合或結合。作為碳物質，例如可列舉能夠石墨化的黏合劑的石墨化物。就機械強度的觀點而言，較佳為兩個以上的扁平狀的石墨粒子經由碳物質而結合的狀態。扁平狀的石墨粒子是否集合或結合例如可藉由利用掃描式電子顯微鏡的觀察進行確認。

【0068】 就集合或結合的容易度的觀點而言，扁平狀的石墨粒子的平均粒徑例如較佳為 $1\ \mu\text{m}\sim 50\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $1\ \mu\text{m}\sim 25\ \mu\text{m}$ ，進而佳為 $1\ \mu\text{m}\sim 15\ \mu\text{m}$ 。作為扁平狀的石墨粒子的平均粒徑的測定方法，可列舉藉由掃描式電子顯微鏡進行測定的方法，扁平狀的石墨粒子的平均粒徑例如為一百個扁平狀的石墨粒子的粒徑的算術平均值。

【0069】 扁平狀的石墨粒子及其原料並無特別限制，可列舉：人造石墨、鱗狀天然石墨、鱗片狀天然石墨、焦炭、樹脂、焦油、瀝青等。其中，由人造石墨、天然石墨、或焦炭獲得的石墨的結晶度高而形成為軟質的粒子，因此有負極的高密度化變得容易的

傾向。

【0070】 所述複合粒子例如可藉由使用包含扁平狀的石墨粒子或其原料、與球狀的石墨粒子者作為步驟(a)中的混合物來製造。

【0071】 < 鋰離子二次電池用負極 >

本揭示的鋰離子二次電池用負極（以下，亦簡稱為負極）具有：集電體；以及設置於所述集電體上的包含本揭示的鋰離子二次電池用負極材料的負極材料層。

【0072】 用於製作負極的集電體的材質及形狀並無特別限制。例如可使用：包含鋁、銅、鎳、鈦、不鏽鋼等金屬或合金的帶狀箔、帶狀開孔箔、帶狀網等材料。另外，亦可使用多孔性（porous）金屬（發泡金屬）、碳紙等多孔性材料。

【0073】 負極材料層例如只要為包含負極材料與後述的黏合劑的層即可，亦可為包含負極材料與經硬化的黏合劑的層。

【0074】 [負極的製造方法]

以下說明本揭示的負極的製造方法的一例。再者，本揭示的負極並不限定於利用以下的製造方法所製造者。

本揭示的負極的製造方法的一例包括：利用所述負極材料的製造方法來製造負極材料的步驟、以及使用所述負極材料來製作負極的步驟。

【0075】 使用負極材料來製作負極的方法並無特別限制。例如可列舉以下方法：使用包含負極材料、黏合劑、及溶劑的組成物於集電體上形成負極材料層，視需要進行熱處理、壓製處理等。

【0076】 組成物中所含的黏合劑並無特別限制。例如可列舉：苯乙烯-丁二烯橡膠、將乙烯性不飽和羧酸酯((甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸羥基乙酯等)作為聚合成分的高分子化合物、將乙烯性不飽和羧酸(丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、反丁烯二酸、順丁烯二酸等)作為聚合成分的高分子化合物、聚偏二氟乙烯、聚氧化乙烯、聚表氯醇、聚膦腈、聚丙烯腈、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺等高分子化合物。於本揭示中,(甲基)丙烯酸酯意指甲基丙烯酸酯與丙烯酸酯的任一者或兩者。

【0077】 組成物中所含的溶劑並無特別限制。具體而言,可使用N-甲基吡咯啉酮、二甲基乙醯胺、二甲基甲醯胺、 γ -丁內酯等有機溶劑、水等。

【0078】 組成物視需要亦可包含用以調整黏度的增黏劑。作為增黏劑,可列舉:羧基甲基纖維素、甲基纖維素、羥基甲基纖維素、乙基纖維素、聚乙烯醇、聚丙烯酸及其鹽、氧化澱粉、磷酸化澱粉、酪蛋白等。

【0079】 組成物視需要亦可混合導電助劑。作為導電助劑,可列舉:碳黑、石墨(graphite)、乙炔黑、表現出導電性的氧化物、表現出導電性的氮化物等。

【0080】 使用組成物於集電體上形成負極材料層的方法並無特別限定,可藉由金屬遮罩印刷法、靜電塗裝法、浸塗法、噴塗法、輥塗法、刮刀法、凹版塗佈法、網版印刷法等公知的方法進行。

於將所述負極材料層與集電體一體化的情況下，可藉由輥、壓製、該些的組合等公知的方法進行。

【0081】 於集電體上形成負極材料層後，可進行熱處理（乾燥）。藉由進行熱處理而將負極材料層中所含的溶劑去除，並進行因黏合劑的硬化引起的高強度化，可提高粒子間及粒子與集電體間的密接性。為了防止處理過程中的集電體的氧化，熱處理可於氮、氫、氮等惰性環境中或真空環境中進行。

【0082】 於集電體上形成負極材料層後，可進行壓製處理。藉由進行壓製處理，可調整負極的電極密度。負極的電極密度並無特別限制，可為 $1.5 \text{ g/cm}^3 \sim 1.9 \text{ g/cm}^3$ ，亦可為 $1.6 \text{ g/cm}^3 \sim 1.8 \text{ g/cm}^3$ 。有電極密度越高，負極的體積容量越高，負極材料層在集電體上的密接性越高，循環特性越提高的傾向。壓製處理較佳為於進行熱處理之前進行。

【0083】 < 鋰離子二次電池 >

本揭示的鋰離子二次電池包括正極、本揭示的鋰離子二次電池用負極、以及電解質。本揭示的鋰離子二次電池例如可為如下構成：負極與正極經由分隔件而以相向的方式配置，並注入包含電解質的電解液。

【0084】 與負極同樣地，正極可為於集電體表面上形成正極層來製作者。作為集電體，可使用：包含鋁、鈦、不鏽鋼等金屬或合金的帶狀箔、帶狀開孔箔、帶狀網等材料。

【0085】 正極層中所含的正極材料並無特別限制。例如可列舉：

可摻雜或嵌入 (intercalation) 鋰離子的金屬化合物、金屬氧化物、金屬硫化物、及導電性高分子材料。進而可將以下成分單獨使用或組合使用兩種以上：鈷酸鋰 (LiCoO_2)、鎳酸鋰 (LiNiO_2)、錳酸鋰 (LiMnO_2)、及該些的複氧化物 ($\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 、 $x+y+z=1$ 、 $0 < x$ 、 $0 < y$ ； $\text{LiNi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ 、 $0 < x \leq 2$)、鋰錳尖晶石 (LiMn_2O_4)、鋰鈎化合物、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 VO_2 、 MnO_2 、 TiO_2 、 MoV_2O_8 、 TiS_2 、 V_2S_5 、 VS_2 、 MoS_2 、 MoS_3 、 Cr_3O_8 、 Cr_2O_5 、橄欖石型 LiMPO_4 (M：Co、Ni、Mn、Fe)、聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、多並苯等導電性聚合物、多孔質碳等。其中，鎳酸鋰 (LiNiO_2) 及其複氧化物 ($\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 、 $x+y+z=1$ 、 $0 < x$ 、 $0 < y$ ； $\text{LiNi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ 、 $0 < x \leq 2$) 由於容量高，因此適合作為正極材料。

【0086】 作為分隔件，可列舉：以聚乙烯、聚丙烯等聚烯烴為主成分的不織布、布、微孔膜及該些的組合。再者，於鋰離子二次電池具有正極與負極不接觸的結構的情況下，無須使用分隔件。

【0087】 作為電解液，可使用：將 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSO_3CF_3 等鋰鹽溶解於碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、碳酸仲丁酯、碳酸仲乙烯酯、碳酸氟仲乙酯、環戊酮、環丁砜、3-甲基環丁砜、2,4-二甲基環丁砜、3-甲基-1,3-噁唑啉-2-酮、 γ -丁內酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙基甲基酯、碳酸甲基丙基酯、碳酸丁基甲基酯、碳酸乙基丙基酯、碳酸丁基乙基酯、碳酸二丙酯、1,2-二甲氧基乙烷、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、1,3-二氧雜環戊烷、乙酸甲酯、乙酸乙酯等單體或兩成分以上的混合物的非水系溶劑

中而成的所謂的有機電解液。其中，含有碳酸氟仲乙酯的電解液有於負極材料的表面形成穩定的固體電解質界面（Solid Electrolyte Interface，SEI）的傾向，循環特性顯著提高，因此較佳。

【0088】 鋰離子二次電池的形態並無特別限定，可列舉：紙型電池、鈕扣型電池、硬幣（coin）型電池、積層型電池、圓筒型電池、角型電池等。另外，所述鋰離子二次電池用負極材料除了鋰離子二次電池以外，亦可應用於將插入、脫離鋰離子作為充放電機制的混合電容器等所有電化學裝置。

[實施例]

【0089】 以下，基於實施例對所述實施形態進一步進行具體說明，但所述實施形態並不限於下述的實施例。

【0090】 [實施例 1～實施例 3 以及比較例 1 及比較例 2]

（1）負極材料的製備

對於作為原料的針狀焦炭，使用奈良機械製作所股份有限公司製造的自由粉碎機將焦炭微粉碎後，使用細川密克朗（Hosokawa micron）股份有限公司製造的特伯普萊斯（Turboplex）（註冊商標）進行風力分級，藉此準備以下所示的骨材，進而將以下所示的材料用作原料。另外，骨材及負極材料的平均粒徑、以及骨材的粒度分佈的標準偏差是使用利用了雷射繞射-散射法的粒徑分佈測定裝置（島津製作所股份有限公司，SALD-3000）分別進行測定。骨材的粒度分佈的標準偏差為於對數尺度（logarithmic scale）上

定義的標準偏差。

·骨材 1…平均粒徑為 14 μm 、粒度分佈的標準偏差為 0.15 的針狀焦炭

·骨材 2…平均粒徑為 12 μm 、粒度分佈的標準偏差為 0.22 的針狀焦炭

·黏合劑…焦油瀝青

·分散劑…硬脂酸

【0091】 以表 1 中記載的量（質量份）使用捏合機將表 1 所示的原料即骨材、黏合劑等混合，從而獲得混合物。繼而，於室溫下藉由單軸壓製將獲得的混合物成形，從而獲得成形物。繼而，於氮氣環境中且 800°C ~ 850°C 下對獲得的成形物進行 8 小時熱處理後，於 2600°C ~ 3100°C 下花費 30 小時進行石墨化，從而獲得石墨化物。將獲得的石墨化物粉碎，從而獲得實施例 1 ~ 實施例 3 以及比較例 1 及比較例 2 的石墨粉末（鋰離子二次電池用負極材料）。

【0092】 將所述步驟中獲得的成形物的密度（ g/cm^3 ）、石墨化物的密度（ g/cm^3 ）及負極材料的平均粒徑（ μm ）、比表面積（ m^2/g ）、飽和敲緊密度（ g/cm^3 ）分別示於表 1。

再者，各實施例中獲得的粉碎物均包含以骨材的石墨化物即石墨粒子的主面相互不平行的方式集合或結合的狀態的二次粒子。

【0093】 （2）負極的製作與配向性的評價

將所製作的負極材料 96 質量份、苯乙烯丁二烯橡膠

(BM-400B, 日本瑞翁 (ZEON) 股份有限公司製造) 1.5 質量份、羧基甲基纖維素 (CMC1380, 大賽璐 (Daicel) 股份有限公司製造) 1.5 質量份、及碳黑 (SuperP, imerys GC 公司製造) 1.0 質量份混合後, 加入水並調整黏度而獲得組成物, 將所獲得的組成物以塗佈量成為 10 mg/cm^2 的方式塗佈於集電體 (厚度 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 的銅箔), 從而形成組成物層。於以組成物層的密度成為 1.60 g/cm^3 的方式加壓後, 使用真空乾燥機於 130°C 下乾燥 8 小時, 從而製作負極。利用所述方法對製作的負極評價配向性。

【0094】 (3) 評價用電池的製作

將 2016 型硬幣電池作為評價用電池, 所述 2016 型硬幣電池是將所述中獲得的負極沖裁成電極面積為 1.54 cm^2 的圓形, 使用作為正極的金屬鋰、作為電解液的包含 1.0 M 的 LiPF_6 的碳酸仲乙酯/碳酸乙基甲基酯 (3/7 體積比) 與碳酸仲乙烯酯 (0.5 質量%) 的混合液、作為分隔件的厚度 $25 \text{ }\mu\text{m}$ 的聚乙烯製微孔膜、及作為間隔物的厚度 $230 \text{ }\mu\text{m}$ 的銅板而製作。

【0095】 (4) 電池特性的評價

使用製作的評價用電池, 測定初次放電容量 (Ah/kg) 與初次充放電效率 (%)。具體而言, 將評價用電池放入保持於 25°C 的恆溫槽內, 於 0.53 mA 下進行恆定電流充電直至 0 V 為止後, 於 0 V 的恆定電壓下進一步充電, 直至電流衰減至相當於 0.026 mA 的值為止, 測定初次充電容量。充電後, 休止 30 分鐘後進行放電。以 0.53 mA 進行直至 1.5 V 為止, 測定初次放電容量。此時, 容量換

算成所使用的負極材料的單位質量。將初次放電容量除以初次充電容量的值乘以 100 而得者作為初次充放電效率 (%)。將結果示於表 1。

【0096】 (5) 快速充電容量維持率的評價

將所述中獲得的負極沖裁成電極面積為 2.00 cm² 的圓形，使用作為正極的將鈷酸鋰塗佈於鋁箔而成的電極、作為電解液的包含 1.0 M 的 LiPF₆ 的碳酸仲乙酯/碳酸乙基甲基酯 (3/7 體積比) 與碳酸仲乙烯酯 (0.5 質量%) 的混合液、作為分隔件的厚度 25 μm 的聚乙烯製微孔膜、及作為間隔物的彈簧間隔物，從而製作 2016 型硬幣電池。將該硬幣電池作為評價用電池。

【0097】 使用製作的評價用電池，進行了快速充電試驗前的老化處理。具體而言，將評價用電池放入保持於 25°C 的恆溫槽內，於 0.92 mA 下進行恆定電流充電直至 4.2 V 為止後，於 4.2 V 的恆定電壓下進一步充電，直至電流衰減至相當於 0.046 mA 的值為止。充電後，休止 10 分鐘後，於 0.92 mA 下進行放電，直至 2.75 V 為止，從而進行了放電。將該充電及放電反覆進行五個循環。

【0098】 使用老化的評價用電池，進行快速充電試驗。具體而言，將評價用電池放入保持於 25°C 的恆溫槽內，於 0.92 mA 下進行恆定電流充電直至 4.2 V 為止，測定充電容量 (1)。於充電後，休止 10 分鐘後進行放電。放電是於 4.6 mA 下進行至 2.75 V 為止。進而，於 6.9 mA 下進行恆定電流充電直至 4.2 V 為止，測定充電容量 (2)。於充電後，休止 10 分鐘後，於 4.6 mA 下進行放電，

直至 2.75 V 為止。

將充電容量 (2) 除以充電容量 (1) 的值乘以 100 而得者作為快速充電容量維持率 (%)。將結果示於表 1。

【0099】 (6) 電池壽命的評價

與所述 (5) 同樣地進行評價用電池的製作及評價用電池的老化處理。使用老化的評價用電池，進行循環試驗，並進行電池壽命的評價。具體而言，將評價用電池放入保持於 25°C 的恆溫槽內，於 4.6 mA 下進行恆定電流充電直至 4.2 V 為止後，於 4.2 V 的恆定電壓下進一步充電，直至電流衰減至相當於 0.046 mA 的值。充電後，休止 10 分鐘後，於 4.6 mA 下進行放電，直至 2.75 V 為止，測定初期放電容量。將該充電與放電進一步反覆進行 299 個循環，測定第 300 個循環的放電容量。

將該第 300 個循環的放電容量除以初期放電容量的值乘以 100 而得者作為電池壽命維持率 (%)。將結果示於表 1。

【0100】 (7) 石墨化度

利用瑪瑙研鉢將製作的負極材料 60 質量份與矽粉末(富士膠片和光純藥股份有限公司製造，純度 99.9%) 40 質量份混合 5 分鐘，將獲得的混合物設置於 X 射線繞射測定用電池。使用理學 (Rigaku) 公司製造的 X 射線繞射測定裝置 (X-RAY DIFFRACTIOMETER MultiFlex)，藉由使用了 CuK α 射線的 X 射線繞射測定 ($2\theta=25^\circ\sim 29^\circ$)，測定與石墨 (002) 面對應的繞射角度及與矽 (111) 面對應的繞射角度。

藉由使用 Si 的理論繞射角度 ($2\theta=28.442$) 修正觀測到的矽及石墨的繞射角度，求出正確的石墨的繞射角度。

利用布拉格公式 ($2d\sin\theta=n\lambda$) 算出負極材料的 d (002) 面的面間隔 (Å)，利用下述式計算石墨化度。

$$\text{石墨化度}=[(3.44-\text{面間隔})/(0.086)]\times 100$$

【0101】 (8) 回彈率

將負極材料 96 質量份、苯乙烯丁二烯橡膠 (BM-400B，日本瑞翁 (ZEON) 股份有限公司製造) 1.5 質量份、羧基甲基纖維素 (CMC1380，大賽璐 (Daicel) 股份有限公司製造) 1.5 質量份、及碳黑 (SuperP，imerys GC 公司製造) 1.0 質量份混合後，加入水而獲得組成物，將所獲得的組成物以塗佈量成為 10 mg/cm^2 的方式塗佈於集電體 (厚度 $10 \mu\text{m}$ 的銅箔) 後，使其乾燥而形成組成物層。對組成物層進行加壓而製成加壓後電極後，使用真空乾燥機於 130°C 下乾燥 8 小時。加壓是以真空乾燥後的密度成為 1.60 g/cm^2 的方式進行。回彈率是測定加壓後電極的於真空乾燥前後的電極密度變化，並根據下述式來計算。

回彈率 (絕對值) = $|1 - (\text{真空乾燥後電極密度} / \text{真空乾燥前電極密度})| \times 100$

【0102】 [表 1]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	比較例 1	比較例 2
骨材 1 (質量份)	85	85	80	85	0
骨材 2 (質量份)	0	0	0	0	80
黏合劑 (質量份)	15	15	20	15	20
分散劑 (質量份)	3	3	3	3	3
成形物的密度 (g/cm^3)	0.8	1	1	1.4	0.8

石墨化物的密度 (g/cm ³)	0.75	0.9	0.95	1.35	0.75
負極材料的平均粒徑 (μm)	19.3	20.1	19.5	20.4	19.5
負極材料的比表面積 (g/cm ³)	1.5	1.8	1.8	2.8	2.6
負極材料的 9.516 μm 的累計值 (%)	5.0	4.6	5.8	6.4	8.3
負極材料的粒度分佈的標準偏差	0.17	0.17	0.18	0.23	0.26
負極材料的石墨化度 (%)	94.6	95.0	94.3	95.3	93.9
回彈率 (%)	3.6	3.8	3.1	3.2	4.3
飽和敲緊密度 (g/cm ³)	1.11	1.08	1.07	1.05	1.03
配向性	13.1	14.8	14.9	15.6	15.8
初次放電容量 (Ah/kg)	347	345	343	345	344
初次充放電效率 (%)	93.7	93.5	93.3	93.3	93.3
快速充電容量維持率 (%)	80.0	76.7	78.6	73.5	72.3
電池壽命維持率 (%)	92.1	91.4	91.5	89.1	89.9

【0103】 如表 1 所示，使用實施例的負極材料製作的評價用電池與使用比較例的負極材料製作的評價用電池相比，快速充電容量維持率及電池壽命維持率的評價均良好。

【符號說明】

【0104】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種鋰離子二次電池用負極材料，其包含多個扁平狀的石墨粒子集合或結合的狀態的粒子，

關於利用雷射繞射-散射法而測定的體積基準的粒徑，9.516 μm 的累計值為 8.0%以下，粒度分佈的標準偏差為 0.22 以下，比表面積為 3.0 m^2/g 以下。

【請求項2】 如請求項 1 所述的鋰離子二次電池用負極材料，其中石墨化度為 93%以上。

【請求項3】 如請求項 1 或請求項 2 所述的鋰離子二次電池用負極材料，其中比表面積為 0.5 m^2/g ~2.5 m^2/g 。

【請求項4】 如請求項 1 或請求項 2 所述的鋰離子二次電池用負極材料，其中包含所述鋰離子二次電池用負極材料的組成物層的回彈率為 2.0%~4.0%。

【請求項5】 一種鋰離子二次電池用負極，具有：集電體、以及設置於所述集電體上的包含如請求項 1 至請求項 4 中任一項所述的鋰離子二次電池用負極材料的負極材料層。

【請求項6】 一種鋰離子二次電池，包括正極、如請求項 5 所述的鋰離子二次電池用負極、以及電解質。