

【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 27 年 10 月 15 日 (2015.10.15)

【公開番号】特開 2014-67680 (P2014-67680A)

【公開日】平成 26 年 4 月 17 日 (2014.4.17)

【年通号数】公開・登録公報 2014-019

【出願番号】特願 2012-214082 (P2012-214082)

【国際特許分類】

H 0 1 M 4/133 (2010.01)

H 0 1 M 4/1393 (2010.01)

H 0 1 M 10/0525 (2010.01)

H 0 1 M 4/36 (2006.01)

H 0 1 M 4/587 (2010.01)

【 F I 】

H 0 1 M 4/133

H 0 1 M 4/1393

H 0 1 M 10/0525

H 0 1 M 4/36 D

H 0 1 M 4/587

【手続補正書】

【提出日】平成 27 年 8 月 28 日 (2015.8.28)

【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】

非水系二次電池用黒鉛粒子であって、

該黒鉛粒子を使用して得られた負極の、下記測定方法により測定された吸液性係数が  $0.11 \text{ mg} / \text{sec}^{0.5}$  以上であることを特徴とする非水系二次電池用黒鉛粒子。

< 吸液性係数の測定方法 >

自動表面張力計 (K r u s s K 1 0 0) を用いて、 $1 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$  にカットした負極片 (下記の方法によって作製される) を地面に垂直に立てて端面を P C (プロピレンカーボネート) 溶媒へ浸した際の、負極内への P C 溶媒吸い上がり量を重量変化速度 ( $\text{mg} / \text{sec}$ ) として測定する。

得られた重量変化速度 ( $\text{mg} / \text{sec}$ ) から吸液性係数 ( $\text{mg} / \text{sec}^{0.5}$ ) を算出する。

< 負極片の作製方法 >

前記非水系二次電池用黒鉛粒子  $20.00 \pm 0.02 \text{ g}$  に、1 質量 % カルボキシメチルセルロースナトリウム塩水溶液を  $20.00 \pm 0.02 \text{ g}$  (固形分換算で  $0.200 \text{ g}$ )、及び重量平均分子量 27 万のスチレン・ブタジエンゴム水性ディスパーション  $0.50 \pm 0.05 \text{ g}$  (固形分換算で  $0.2 \text{ g}$ ) を、キーエンス製ハイブリッドミキサーで 5 分間攪拌し、30 秒脱泡してスラリーを得る。

集電体上に、前記非水系二次電池用黒鉛粒子が  $14.5 \pm 0.3 \text{ mg} / \text{cm}^2$  付着するように前記スラリーを塗布・乾燥し、プレスして、活物質層密度  $1.80 \pm 0.03 \text{ g} / \text{cm}^3$  の活物質層を有する負極を作製する。

該負極を  $1 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$  にカットする。

## 【請求項 2】

前記測定方法に用いる負極の細孔径 80 nm 以上 900 nm 以下の微細孔容積が  $0.08 \text{ ml/g}$  以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水系二次電池用黒鉛粒子。

## 【請求項 3】

。

3 種類以上の異なる粒径の黒鉛粒子を混合した黒鉛混合粒子であって、前記黒鉛粒子のうち円形度が大きい 3 種の黒鉛粒子間の  $d_{50}$  の差の絶対値がいずれも  $2.5 \mu\text{m}$  以上であることを特徴とする非水系二次電池用黒鉛粒子。

## 【請求項 4】

前記円形度が大きい 3 種の黒鉛粒子の円形度が、それぞれ 0.88 以上であることを特徴とする請求項 3 に記載の非水系二次電池用黒鉛粒子。

## 【請求項 5】

前記円形度が大きい 3 種の黒鉛粒子について、これらのうち少なくとも 1 種の黒鉛粒子単材のプレス荷重が他の黒鉛粒子単材のプレス荷重の 3 倍以上であることを特徴とする請求項 3 又は 4 に記載の非水系二次電池用黒鉛粒子。

## 【請求項 6】

前記非水系二次電池用黒鉛粒子全体に占める前記円形度が大きい 3 種の黒鉛粒子の合計質量割合が、60 質量% 以上であることを特徴とする請求項 3 から 5 のいずれか 1 項に記載の非水系二次電池用黒鉛粒子。

## 【請求項 7】

天然黒鉛を含むことを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の非水系二次電池用黒鉛粒子。

## 【請求項 8】

集電体と、該集電体上に形成された活物質層とを備えと共に、該活物質層が、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の非水系二次電池用黒鉛粒子を含有することを特徴とする、非水系二次電池用負極。

## 【請求項 9】

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 8 に記載の非水系二次電池用負極であることを特徴とする、非水系二次電池。

## 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0023】

< 本発明の非水系二次電池用負極の物性 >

( 吸液性係数 )

本発明の非水系二次電池用負極の吸液性係数は、負極片を地面に垂直に立てて端面を PC ( プロピレンカーボネート ) 溶媒へ浸した際の負極内への PC 溶媒吸い上がり速度から算出した値であり、好ましくは  $0.11 \text{ mg/sec}^{0.5}$  以上、より好ましくは  $0.12 \text{ mg/sec}^{0.5}$  以上、更に好ましくは  $0.15 \text{ mg/sec}^{0.5}$  以上、特に好ましくは  $0.16 \text{ mg/sec}^{0.5}$  以上である。吸液性係数が上記範囲を下回ると、本発明の負極から得られる非水系二次電池の充放電の際に電解液の移動が十分円滑に行われず、急速充放電をさせた時にリチウムイオンの挿入脱離が間に合わなくなり、それに伴いリチウム金属が析出しサイクル特性が悪化する傾向がある。前記吸液性係数は、通常  $1 \text{ mg/sec}^{0.5}$  以下である。

## 【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 2 2 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 2 2 1】

このスラリーを、集電体である厚さ  $18 \mu\text{m}$  の銅箔上に、負極材料が  $14.5 \pm 0.3 \text{ mg/cm}^2$  付着するように、ドクターブレードを用いて幅  $5 \text{ cm}$  に塗布し、室温で風乾を行った。更に  $110^\circ\text{C}$  で  $30$  分乾燥後、直径  $20 \text{ cm}$  のローラを用いてロールプレスして、活物質層の密度が  $1.80 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$  になるよう調整し電極シートを得た。