



(21) 申请号 202411373207.3

(22) 申请日 2021.04.05

(62) 分案原申请数据

202180075249.7 2021.04.05

(71) 申请人 株式会社力森诺科

地址 日本

(72) 发明人 土屋秀介 须贺启太

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

专利代理师 陈彦 孔博

(51) Int.Cl.

H01M 4/587 (2010.01)

H01M 4/133 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

权利要求书1页 说明书20页

(54) 发明名称

锂离子二次电池用负极材料、锂离子二次电池用负极和锂离子二次电池

(57) 摘要

本发明涉及一种锂离子二次电池用负极材料、锂离子二次电池用负极和锂离子二次电池。本发明的锂离子二次电池用负极材料,其包含满足下述(1)和(2)的碳材料。(1)基于体积基准的粒径的D90/D10大于2.0且小于4.3。(2)将总测定粒子数10000个中的基于个数基准的当量圆直径小于或等于5 μm 的粒子个数N除以通过77K时的氮吸附测定所求出的比表面积S所得的值即N/S大于或等于750(个 $\cdot\text{g}/\text{cm}^2$)。

1. 一种锂离子二次电池用负极材料,其包含满足下述(1)和(2)的碳材料,
 - (1) 基于体积基准的粒径的D90/D10大于2.0且小于4.3;
 - (2) 将总测定粒子数10000个中的基于个数基准的当量圆直径小于或等于 $5\mu\text{m}$ 的粒子个数N除以通过77K时的氮吸附测定所求出的比表面积S所得的值即 N/S 大于或等于 $750(\text{个} \cdot \text{g}/\text{cm}^2)$ 。
2. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池用负极材料,所述碳材料满足下述(3),
 - (3) 相对于总测定粒子数10000个,基于个数基准的当量圆直径小于或等于 $5\mu\text{m}$ 的粒子个数比例大于或等于45%。
3. 根据权利要求1或2所述的锂离子二次电池用负极材料,所述碳材料满足下述(4),
 - (4) 在将X设为在限定为大于或等于 $5\mu\text{m}$ 的粒径的粒径分布的累积99%时以个数基准计的当量圆直径,将Y设为在限定为大于或等于 $5\mu\text{m}$ 的粒径的圆形度分布的累积1%时的圆形度时,满足下式(a),
$$Y \geq 0.3 \times \log_{10}(X) + (0.5 - 0.3 \times \log_{10}6) \cdots (a)。$$
4. 根据权利要求1或2所述的锂离子二次电池用负极材料,所述碳材料满足下述(5),
 - (5) 振实密度为 $0.80\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.95\text{g}/\text{cm}^3$ 。
5. 根据权利要求1或2所述的锂离子二次电池用负极材料,所述碳材料满足下述(6),
 - (6) 平均圆形度为 $0.90 \sim 0.93$ 。
6. 根据权利要求1或2所述的锂离子二次电池用负极材料,所述碳材料通过X射线衍射法所求出的平均面间隔 d_{002} 为 $3.34\text{\AA} \sim 3.38\text{\AA}$ 。
7. 根据权利要求1或2所述的锂离子二次电池用负极材料,所述碳材料的拉曼分光测定的R值为 $0.1 \sim 0.4$ 。
8. 根据权利要求1或2所述的锂离子二次电池用负极材料,所述碳材料通过77K时的氮吸附测定所求出的比表面积小于或等于 $14\text{m}^2/\text{g}$ 。
9. 根据权利要求1或2所述的锂离子二次电池用负极材料,在空气气流中的差热分析中,所述碳材料在 $300^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 的温度范围内不具有两个以上的发热峰。
10. 一种锂离子二次电池用负极,其包含负极材料层和集电体,所述负极材料层包含权利要求1或2所述的锂离子二次电池用负极材料。
11. 一种锂离子二次电池,其包含权利要求11所述的锂离子二次电池用负极、正极和电解液。

锂离子二次电池用负极材料、锂离子二次电池用负极和锂离子二次电池

[0001] 本发明是申请号为202180075249.7 (国际申请号为PCT/JP2021/014523)、申请日为2021年4月5日、发明名称为“锂离子二次电池用负极材料、锂离子二次电池用负极和锂离子二次电池”的发明申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及锂离子二次电池用负极材料、锂离子二次电池用负极和锂离子二次电池。

背景技术

[0003] 锂离子二次电池利用小型、轻量、且高能量密度这样的特性,一直以来被广泛用于笔记本型个人计算机(PC)、手机、智能手机、平板型PC等电子设备。近年来,以由CO₂排放引起的全球变暖等环境问题为背景,仅利用电池进行行驶的清洁型电动汽车(EV)、组合了汽油发动机与电池的混合动力电动汽车(HEV)、插电式混合动力电动汽车(PHEV)等电动汽车逐渐普及,正在推进作为搭载于这些电动汽车的电池的锂离子二次电池(车载用锂离子二次电池)的开发。

[0004] 锂离子二次电池的负极材料的性能对锂离子二次电池的特性有较大影响。作为锂离子二次电池用负极材料的材料,广泛使用碳材料。负极材料中使用的碳材料大致分为石墨和结晶性低于石墨的碳材料(非晶质碳等)。石墨具有由碳原子的六角网面有序地层叠而成的结构,制成锂离子二次电池的负极材料时,从六角网面的端部进行锂离子的插入和脱离反应,进行充放电。

[0005] 非晶质碳的六角网面的层叠不规则、或不具有六角网面。因此,使用非晶质碳的负极材料中,锂离子的插入和脱离反应在负极材料的整个表面进行。因此,与使用石墨作为负极材料的情况相比,容易获得输入输出特性优异的锂离子电池(例如,参照专利文献1和专利文献2)。另一方面,非晶质碳由于结晶性低于石墨,因此能量密度低于石墨。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开平4-370662号公报

[0009] 专利文献2:日本特开平5-307956号公报

[0010] 专利文献3:国际公开第2012/015054号

发明内容

[0011] 发明要解决的课题

[0012] 考虑到上述那样的碳材料的特性,也提出了如下的负极材料:将非晶质碳与石墨复合化而在维持高的能量密度的同时提高输入输出特性,且通过设为用非晶质碳被覆石墨的状态从而降低表面的反应性,在良好地维持初期的充放电效率的同时提高了输入输出特

性(例如,参照专利文献3)。

[0013] 对于EV、HEV等中使用的锂离子二次电池而言,从驾驶舒适性、连续行驶的长距离化等的观点考虑,要求高能量密度化。高能量密度化的锂离子二次电池要求缩短充电时间。为了缩短锂离子二次电池的充电时间,需要使电流密度上升。但是,在为了短时间内填充锂离子二次电池而使电流密度上升的情况下,存在负极中容易发生锂析出,输入特性、循环特性等恶化的倾向。

[0014] 由于通过增加能够充放电的锂离子的量而能够实现锂离子二次电池的高能量密度化,因此对负极的厚膜化进行了研究。但是,在想要通过负极的厚膜化来实现锂离子二次电池的高能量密度化的情况下,充放电的循环初期为高容量,但通过反复充放电,SEI(固体电解质相界面,Solid Electrolyte Interphase)被膜逐渐生长。由此,负极中的空隙堵塞而使锂离子的移动性受损,其结果,循环特性容易降低。

[0015] 本发明的一个方式的目的在于提供一种能够制造输入输出特性和循环特性优异的锂离子二次电池的锂离子二次电池用负极材料和锂离子二次电池用负极。

[0016] 进一步,本发明的一个方式的目的在于提供一种输入输出特性和循环特性优异的锂离子二次电池。

[0017] 用于解决课题的方法

[0018] 用于解决上述课题的具体方法包含以下方式。

[0019] <1>一种锂离子二次电池用负极材料,其包含满足下述(1)和(2)的碳材料。

[0020] (1)基于体积基准的粒径的D90/D10大于2.0且小于4.3。

[0021] (2)将总测定粒子数10000个中的基于个数基准的当量圆直径小于或等于 $5\mu\text{m}$ 的粒子个数N除以通过77K时的氮吸附测定所求出的比表面积S所得的值即 N/S 大于或等于750(个 $\cdot\text{g}/\text{cm}^2$)。

[0022] <2>根据<1>所述的锂离子二次电池用负极材料,上述碳材料满足下述(3)。

[0023] (3)相对于总测定粒子数10000个,基于个数基准的当量圆直径小于或等于 $5\mu\text{m}$ 的粒子个数比例大于或等于45%。

[0024] <3>根据<1>或<2>所述的锂离子二次电池用负极材料,上述碳材料满足下述(4)。

[0025] (4)在将X设为在限定为大于或等于 $5\mu\text{m}$ 的粒径的粒径分布的累积99%时以个数基准计的当量圆直径,将Y设为在限定为大于或等于 $5\mu\text{m}$ 的粒径的圆形度分布的累积1%时的圆形度时,满足下式(a)。

[0026] $Y \geq 0.3 \times \log_{10}(X) + (0.5 - 0.3 \times \log_{10}6) \cdots (a)$

[0027] <4>根据<1>~<3>中任一项所述的锂离子二次电池用负极材料,上述碳材料满足下述(5)。

[0028] (5)振实密度为 $0.80\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.95\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0029] <5>根据<1>~<4>中任一项所述的锂离子二次电池用负极材料,上述碳材料满足下述(6)。

[0030] (6)平均圆形度为0.90~0.93。

[0031] <6>根据<1>~<5>中任一项所述的锂离子二次电池用负极材料,上述碳材料通过X射线衍射法求出的平均面间隔 d_{002} 为 $3.34\text{\AA} \sim 3.38\text{\AA}$ 。

[0032] <7>根据<1>~<6>中任一项所述的锂离子二次电池用负极材料,上述碳材料的拉曼分光测定的R值为0.1~0.4。

[0033] <8>根据<1>~<7>中任一项所述的锂离子二次电池用负极材料,上述碳材料通过77K时的氮吸附测定所求出的比表面积小于或等于 $14\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0034] <9>根据<1>~<8>中任一项所述的锂离子二次电池用负极材料,在空气气流中的差热分析中,上述碳材料在 300°C ~ 1000°C 的温度范围不具有两个以上的发热峰。

[0035] <10>一种锂离子二次电池用负极,其包含负极材料层和集电体,所述负极材料层包含<1>~<9>中任一项所述的锂离子二次电池用负极材料。

[0036] <11>一种锂离子二次电池,其包含<10>所述的锂离子二次电池用负极、正极和电解液。

[0037] 发明效果

[0038] 本发明的一个方式能够提供一种能够制造输入输出特性和循环特性优异的锂离子二次电池的锂离子二次电池用负极材料和锂离子二次电池用负极。

[0039] 进一步,本发明的一个方式能够提供一种输入输出特性和循环特性优异的锂离子二次电池。

具体实施方式

[0040] 以下,对用于实施本发明的方式进行详细说明。但是,本发明不限于以下的实施方式。在以下的实施方式中,其构成要素(也包含要素步骤等)除了特别明示的情况以外,都不是必须的。关于数值及其范围也同样,并不限制本发明。

[0041] 本公开中,关于“工序”一词,除了独立于其他工序的工序以外,即使在与其它工序不能明确区分的情况下,只要能够实现该工序的目的,则也包含该工序。

[0042] 本公开中,使用“~”来表示的数值范围中包含“~”前后所记载的数值分别作为最小值和最大值。

[0043] 在本公开中阶段性记载的数值范围中,一个数值范围所记载的上限值或下限值可以替换为其他阶段性记载的数值范围的上限值或下限值。另外,在本公开中记载的数值范围中,其数值范围的上限值或下限值也可以替换为各试验所示的值。

[0044] 本公开中,各成分可以包含多种相当于各成分的物质。在组合物中存在多种相当于各成分的物质,只要没有特别说明,各成分的含有率或含量就是指组合物中存在的该多种物质的合计含有率或含量。

[0045] 本公开中,相当于各成分的粒子可以包含多种。在组合物中存在多种相当于各成分的粒子的情况下,只要没有特别说明,各成分的粒径就是指针对组合物中存在的该多种粒子的混合物的值。

[0046] 本公开中,关于“层”一词,除了在观察存在该层的区域时形成于该区域的整体情况以外,也包含仅形成于该区域的一部分的情况。

[0047] 本公开中,“层叠”一词表示将层堆叠,可以两个以上的层结合,也可以两个以上的层可装卸。

[0048] <锂离子二次电池用负极材料>

[0049] 包含满足下述(1)和(2)的碳材料的锂离子二次电池用负极材料。

[0050] (1) 基于体积基准的粒径的D90/D10大于2.0且小于4.3。

[0051] (2) 将总测定粒子数10000个中的基于个数基准的当量圆直径小于或等于 $5\mu\text{m}$ 的粒子个数N除以通过77K时的氮吸附测定所求出的比表面积S所得的值即 N/S 大于或等于750(个 $\cdot\text{g}/\text{cm}^2$)。

[0052] 通过锂离子二次电池用负极材料满足上述(1)和(2),能够制造输入输出特性和循环特性优异的锂离子二次电池。其理由尚不清楚,但如下推测。

[0053] 在上述(1)中通过D90/D10大于2.0且小于4.3,从而存在碳材料的填充性高的倾向。由此,将锂离子二次电池用负极材料涂布于集电体时的电极密度变高,存在能够降低为了获得锂离子二次电池用负极的目标电极密度所需的压制压力的倾向。通过降低压制压力,从而碳材料的横向的取向性变低,充放电时锂离子容易进出,结果存在能够制造输入输出特性更优异的锂离子二次电池的倾向。特别是,将天然石墨球形化处理所获得的球形化石墨在球形化的过程中容易产生中空粒子,该中空粒子因压制压力而变形,容易产生横向的取向。另一方面,本公开的锂离子二次电池用负极材料中,由于能够降低为了获得目标电极密度所需的压制压力,因此即使在该负极材料中所含的碳材料是球形化石墨的情况下,也能够抑制碳材料的横向的取向性的增加。

[0054] 在上述(1)中通过D90/D10小于4.3,从而可抑制碳材料间的空隙中的液体流动的阻碍。由此,存在能够制造输入输出特性和循环特性优异的锂离子二次电池的倾向。

[0055] 在上述(2)中,总测定粒子数10000个中的基于个数基准的当量圆直径小于或等于 $5\mu\text{m}$ 的粒子个数N多是表示更多的碳材料为小粒径。如果更多的碳材料为小粒径,则存在锂离子的固体内扩散距离短,输出特性变得良好的倾向。进一步,在上述(2)中,比表面积S与碳材料的粒径成反比地增加,存在锂离子二次电池的输入输出特性进一步提高的倾向。但是,在比表面积大的碳材料与电解液的界面容易发生电解反应,容易因电解液的液体枯竭等引起电流集中。其结果,容易发生锂析出,循环特性容易降低。

[0056] 本公开的锂离子二次电池用负极材料中,通过将上述粒子个数N和比表面积S的比率即 N/S 设为大于或等于750(个 $\cdot\text{g}/\text{cm}^2$),使得上述粒子个数N和比表面积S成为优选的平衡。由此,能够抑制锂离子二次电池的循环特性降低的同时提高锂离子二次电池的输入输出特性。

[0057] 需要说明的是,输入输出特性优异是与电阻低同义,具有抑制由电阻引起的发热的效果。因此,通过提高锂离子二次电池的输入输出特性,可以期待通过发热抑制来提高高温保存特性。

[0058] 一般而言,在锂离子二次电池中,碳材料因充放电而反复进行膨胀收缩,因此容易因碳材料与集电体的界面剥离、碳材料间的剥离等而发生导通路径断开。进一步,由于因失活的负极活性物质引起的充放电容量降低、和有效的负极活性物质中的电流密度上升导致锂离子二次电池的循环特性有可能降低。

[0059] 另一方面,本公开的锂离子二次电池用负极材料中,通过满足上述(1)和(2),存在作为负极活性物质的碳材料与集电体之间、和碳材料间的接点增加的倾向。通过使用本公开的锂离子二次电池用负极材料,即使在碳材料因充放电而反复进行膨胀收缩的情况下,也能够制造适宜维持了碳材料与集电体的导通路径、碳材料间的导通路径等的锂离子二次电池。如上所述,存在能够制造循环特性等寿命特性、输入输出特性等优异的锂离子二次电

池的倾向。

[0060] [碳材料]

[0061] 本公开的锂离子二次电池用负极材料(以下,也简称为“负极材料”。)包含满足上述(1)和(2)的碳材料(以下,也称为“特定的碳材料”。)。负极材料中的特定的碳材料的含有率没有特别限定,例如优选大于或等于50质量%,更优选大于或等于80质量%,进一步优选大于或等于90质量%,特别优选为100质量%。

[0062] 负极材料也可以包含除特定的碳材料以外的其他碳材料。作为其他碳材料,没有特别限制,可列举例如鳞状、土状、球状等天然石墨、人造石墨等石墨、非晶质碳、碳黑、纤维状碳、纳米碳等。其他碳材料可以单独使用一种,也可以并用两种以上。另外,负极材料也可以包含含有可吸藏/释放锂离子的元素的粒子。作为可吸藏/释放锂离子的元素,没有特别限定,可列举Si、Sn、Ge、In等。

[0063] 特定的碳材料的基于体积基准的粒径的D90/D10大于2.0且小于4.3。

[0064] 从通过容易确保碳材料与集电体的导通路径、碳材料间的导通路径等而获得容量维持率高、循环特性优异的锂离子二次电池的观点和振实密度容易提高的观点考虑,D90/D10优选大于2.2,更优选大于2.5,进一步优选大于3.0。

[0065] 从适当抑制了碳材料间的空隙中的液体流动的阻碍而获得输入输出特性和循环特性更优异的锂离子二次电池的观点考虑,优选小于4.1,更优选小于3.6。

[0066] 考虑到负极材料组合物在集电体上的涂布量、负极的厚度等,可以在上述范围中变更D90/D10的值。

[0067] 碳材料的粒径(D10)是在碳材料的粒径分布中从小径侧开始描画体积累积分布曲线的情况下累积为10%时的粒径。碳材料的粒径(D90)是在碳材料的粒径分布中从小径侧开始描画体积累积分布曲线的情况下累积为90%时的粒径。粒径(D10)和粒径(D90)可以通过使碳材料分散在包含表面活性剂的蒸馏水中,使用激光衍射式粒度分布测定装置(例如,株式会社岛津制作所制,SALD-3100)来测定。

[0068] 特定的碳材料的平均粒径(D50)优选小于或等于22 μm 。

[0069] 从抑制锂从负极材料的表面到内部的扩散距离变长,进一步提高锂离子二次电池中的输入输出特性的观点考虑,特定的碳材料的平均粒径(D50)更优选小于或等于21 μm ,进一步优选小于或等于20 μm 。

[0070] 从抑制因比表面积变高而导致锂离子二次电池的高温保存特性降低的观点考虑,特定的碳材料的平均粒径(D50)优选大于或等于10 μm ,更优选大于或等于12 μm ,进一步优选大于或等于15 μm ,特别优选大于或等于17 μm 。

[0071] 碳材料的平均粒径(D50)是在碳材料的粒径分布中从小径侧开始描画体积累积分布曲线的情况下累积为50%时的粒径。平均粒径(D50)可以通过使碳材料分散在包含表面活性剂的蒸馏水中,使用激光衍射式粒度分布测定装置(例如,株式会社岛津制作所制,SALD-3100)来测定。

[0072] 特定的碳材料的将总测定粒子数10000个中的基于个数基准的当量圆直径小于或等于5 μm 的粒子个数N除以通过77K时的氮吸附测定所求出的比表面积S所得的值即N/S大于或等于750(个 $\cdot\text{g}/\text{cm}^2$)。

[0073] 从锂离子二次电池的输入输出特性的观点考虑,N/S优选大于或等于900,更优选

大于或等于1200。

[0074] N/S可以小于或等于2000,可以小于或等于1800。

[0075] 本公开中,碳材料的基于个数基准的当量圆直径小于或等于 $5\mu\text{m}$ 的粒子个数及其比例可以使用湿式流式粒径·形状分析装置(Malvern公司制FPIA-3000),与后述的平均圆形度的测定条件同样地进行测定。

[0076] 本公开中,碳材料通过77K时的氮吸附测定所求出的比表面积可以根据通过77K时的氮吸附测定所获得的吸附等温线,使用BET法求出。

[0077] 特定的碳材料优选满足下述(3)。

[0078] (3)相对于总测定粒子数10000个,基于个数基准的当量圆直径小于或等于 $5\mu\text{m}$ 的粒子个数比例大于或等于45%。

[0079] 从锂离子二次电池的输入输出特性更优异的观点考虑,特定的碳材料的上述粒子个数比例优选大于或等于45%,更优选大于或等于53%,进一步优选大于或等于60%。通过增加当量圆直径小于或等于 $5\mu\text{m}$ 的碳材料,从而锂离子移动的固体内扩散短,在碳材料与电解液的界面处的锂离子的氧化还原反应界面增加,存在电流密度容易提高的倾向。

[0080] 上述粒子个数比例的上限没有特别限定,从碳材料容易满足上述(1)和(2)以及后述(5)的条件的观点考虑,优选小于或等于95%,更优选小于或等于90%。

[0081] 特定的碳材料通过77K时的氮吸附测定所求出的比表面积优选为 $2\text{m}^2/\text{g} \sim 14\text{m}^2/\text{g}$,更优选为 $3\text{m}^2/\text{g} \sim 8\text{m}^2/\text{g}$,进一步优选为 $4\text{m}^2/\text{g} \sim 6\text{m}^2/\text{g}$ 。如果上述比表面积为上述范围内,则存在获得锂离子二次电池的输入输出特性和初次充放电效率的良好平衡的倾向。

[0082] 从锂离子二次电池的输入输出特性和循环特性更优异的观点考虑,特定的碳材料优选满足下述(4)。

[0083] (4)在将X设为在限定为大于或等于 $5\mu\text{m}$ 的粒径的粒径分布的累积99%时以个数基准计的当量圆直径,将Y设为在限定为大于或等于 $5\mu\text{m}$ 的粒径的圆形度分布的累积1%时的圆形度时,满足下式(a)。

[0084] $Y \geq 0.3 \times \log_{10}(X) + (0.5 - 0.3 \times \log_{10}6) \cdots (a)$

[0085] 上述式(a)的右边是指通过(粒径(μm),圆形度)为($6\mu\text{m}$,0.5)和($50\mu\text{m}$,0.8)这2点的线段(需要说明的是,粒径为对数标度)的方程式。满足上述(4)是指在特定的碳材料中不含或含有极少量的圆形度小(例如,扁平状)、粒径大的粒子。

[0086] 特定的碳材料中, $Y - [0.3 \times \log_{10}(X) + (0.5 - 0.3 \times \log_{10}6)]$ 优选大于或等于0,从锂离子二次电池的输入输出特性和循环特性更优异的观点考虑,可以大于或等于0且小于或等于0.15,可以大于或等于0且小于或等于0.10。

[0087] 圆形度小(例如,扁平状)、粒径大的粒子的平面容易与集电体平面平行地配位,由于该平行面与锂离子的移动轴垂直,因此随着充放电移动的锂离子、电解液等的路径长度延长,充放电的所有特性降低。另一方面,在满足上述(4)的情况下,在粒子间空隙移动的锂离子、电解液的流动变得顺畅,存在锂离子二次电池的输入输出特性和循环特性变得良好的倾向。

[0088] 平均圆形度是各个粒子的圆形度的平均值,可表示大部分(バルク,bulk)的粉状形状,因此从提高锂离子二次电池的输入输出特性和循环特性的观点考虑,进行研究是有效的。因此,通过使用满足上述(4)和下述(6)的特定的碳材料,从而容易获得特别是输入输

出特性和循环特性优异的锂离子二次电池。

[0089] 本公开中,碳材料的在限定为大于或等于 $5\mu\text{m}$ 的粒径在分布的累积99%时以个数基准计的当量圆直径和在限定为大于或等于 $5\mu\text{m}$ 的粒径的圆形度分布的累积1%时的圆形度可以使用湿式流式粒径·形状分析装置来测定。

[0090] 特定的碳材料优选满足下述(5)。

[0091] (5) 振实密度为 $0.80\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.95\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0092] 从锂离子二次电池的输入输出特性和能量密度更优异的观点考虑,特定的碳材料的振实密度优选大于或等于 $0.80\text{g}/\text{cm}^3$,更优选大于或等于 $0.85\text{g}/\text{cm}^3$,进一步优选大于或等于 $0.90\text{g}/\text{cm}^3$ 。从负极材料的成品率和锂离子二次电池的循环特性更优异的观点考虑,特定的碳材料的振实密度优选小于或等于 $0.95\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0093] 关于碳材料的振实密度,存在通过增大碳材料的平均粒径(D50)、碳材料的平均圆形度等、去除粒径大的扁平状的碳材料等而其值变高的倾向。

[0094] 本公开中,碳材料的振实密度是指如下值,即:将试样粉末 100cm^3 投入至容量 150cm^3 的带刻度的平底试管(株式会社藏持科学器械制作所制,KRS-406)中,对上述带刻度的平底试管塞上塞子,使该带刻度的平底试管从5cm的高度落下250次,根据落下之后的试样粉末的质量和容积求出的值。

[0095] 从锂离子二次电池的输入输出特性和循环特性更优异的观点考虑,特定的碳材料优选满足下述(6)。

[0096] (6) 平均圆形度为 $0.90 \sim 0.93$ 。

[0097] 通过平均圆形度大于或等于 0.90 ,可抑制特定的碳材料与集电体平面平行地配位。由此,随着充放电移动的锂离子、电解液等的路径长度变短,在粒子间空隙移动的锂离子、电解液的流动变得顺畅,存在锂离子二次电池的输入输出特性和循环特性变得良好的倾向。

[0098] 通过平均圆形度小于或等于 0.93 ,由于可抑制粒子间接触变成点接触,因此可抑制由伴随充放电的膨胀收缩引起的粒界剥离。其结果,存在锂离子二次电池的循环特性变得良好的倾向。进一步,在通过球形化处理来获得作为特定的碳材料的原料的第一碳材的情况下,能够减少第一碳材的粗加工,因此存在锂离子二次电池的高温保存特性变得良好的倾向,另外,由于不需要过度球形化,因此存在球形化处理时的成品率也提高的倾向。

[0099] 特定的碳材料的平均圆形度优选为 $0.90 \sim 0.93$,更优选为 $0.905 \sim 0.925$ 。

[0100] 本公开中,碳材料的圆形度可以利用湿式流式粒径·形状分析装置来测定。

[0101] (平均面间隔 d_{002})

[0102] 特定的碳材料通过X射线衍射法所求出的平均面间隔 d_{002} 优选为 $3.34\text{\AA} \sim 3.38\text{\AA}$ 。如果平均面间隔 d_{002} 小于或等于 $3.38\text{\AA}$,则存在锂离子二次电池的初次充放电效率和能量密度优异的倾向。

[0103] 平均面间隔 d_{002} 的值 $3.354\text{\AA}$ 为石墨晶体的理论值,存在越接近该值,能量密度变得越大的倾向。

[0104] 碳材料的平均面间隔 d_{002} 可以通过对试样照射X射线($\text{CuK}\alpha$ 射线),基于利用测角仪测定衍射线而获得的衍射图谱,并且根据在衍射角 $2\theta = 24^\circ \sim 27^\circ$ 附近出现的与碳002面对

应的衍射峰,使用布拉格式子来算出。

[0105] 平均面间隔 d_{002} 的测定可以通过X射线衍射法进行。具体地说,将锂离子二次电池用负极材料填充于石英制的试样架的凹部分,并设置于测定平台,使用广角X射线衍射装置(例如,株式会社理化学)在以下的测定条件下进行。

[0106] 射线源:CuK α 射线(波长=0.15418nm)

[0107] 输出:40kV、20mA

[0108] 采样宽度:0.010°

[0109] 扫描范围:10°~35°

[0110] 扫描速度:0.5°/分钟

[0111] 碳材料的平均面间隔 d_{002} 的值例如存在通过提高制作负极材料时的热处理的温度而变小的倾向。因此,存在通过调节制作负极材料时的热处理的温度,从而能够控制碳材料的平均面间隔 d_{002} 的倾向。

[0112] (拉曼分光测定的R值)

[0113] 特定的碳材料的拉曼分光测定的R值优选为0.1~0.4,从锂离子二次电池的高温保存特性优异的观点考虑,更优选为0.1~0.33,进一步优选为0.1~0.3,特别优选为0.1~0.25。如果R值大于或等于0.1,则锂离子的进出中所使用的石墨晶格缺陷充分存在,存在可抑制锂离子二次电池的输入输出特性降低的倾向。如果R值小于或等于0.4,则可充分抑制电解液的分解反应,存在可抑制锂离子二次电池的初次效率降低的倾向。

[0114] 上述R值定义为:在拉曼分光测定中获得的拉曼分光光谱中,1580 cm^{-1} 附近的最大峰的强度 I_g 与1360 cm^{-1} 附近的最大峰的强度 I_d 的强度比(I_d/I_g)。这里,所谓在1580 cm^{-1} 附近出现的峰通常是被鉴定为与石墨晶体结构对应的峰,例如是指1530 cm^{-1} ~1630 cm^{-1} 观测到的峰。另外,所谓1360 cm^{-1} 附近出现的峰通常是被鉴定为与碳的非晶质结构对应的峰,例如是指1300 cm^{-1} ~1400 cm^{-1} 观测到的峰。

[0115] 本公开中,关于R值的测定,使用拉曼光谱测定装置(例如,株式会社堀场制作所,XploRA PLUS),获得的光谱以下述范围作为基线,在下述的条件下进行。

[0116] • 激光波长:532nm

[0117] • 激光强度:大于或等于100mW

[0118] • 减光滤光器:1%

[0119] • 照射强度:1mW

[0120] • 测定范围:1000 cm^{-1} ~1800 cm^{-1}

[0121] • 照射时间:30秒

[0122] • 照射面积:1 μm^2

[0123] • 基线(D波段):1100 cm^{-1} ~1470 cm^{-1}

[0124] • 基线(G波段):1450 cm^{-1} ~1710 cm^{-1}

[0125] • 1个粒子的累积次数:2次

[0126] • 测定粒子的数量:30个粒子

[0127] 特定的碳材料优选在空气气流中的差热分析(DTA分析)中在300°C~1000°C的温度范围不具有两个以上的发热峰。由此,存在锂离子二次电池的输入输出特性和高温保存特性进一步提高的倾向。

[0128] 需要说明的是,碳材料不具有两个以上的发热峰是指在300℃~1000℃的温度范围中不具有多个能够识别的发热峰,即不具有、或具有一个能够识别的发热峰。这里,所谓具有多个能够识别的发热峰是指具有多个峰值至少相隔大于或等于5℃的发热峰。

[0129] 本公开中,差热分析(DTA分析)可以使用差热热重同时测定装置(例如,精工电子株式会社制EXSTAR TG/DTA6200)进行测定。具体地说,以 α -氧化铝作为参考,在干燥空气300mL/分钟的流通下,以升温速度2.5℃/分钟进行测定,确认300℃~1000℃下的DTA的发热峰的有无。

[0130] 作为特定的碳材料和其他碳材料(以下,统称为“碳材料”。)没有特别限定,例如可列举石墨、低结晶性碳、非晶质碳、中间相碳等。作为石墨,可列举人造石墨、天然石墨、石墨化中间相碳、石墨化碳纤维等。作为碳材料,从锂离子二次电池的充放电容量优异、且振实密度优异的方面出发,优选为球形的石墨粒子,更优选为球形人造石墨、球形天然石墨等。

[0131] 另外,通过使用球形的石墨粒子,从而能够抑制石墨粒子彼此的凝聚,且在利用结晶性更低的碳材(例如,非晶质碳)被覆石墨粒子的情况下,可以适宜地被覆石墨粒子。进一步,在使用被覆时发生了凝聚的碳材料来制作负极材料组合物时,在通过搅拌解开碳材料的凝聚时,可抑制未被上述碳材被覆的区域露出。其结果,在制作锂离子二次电池时,存在可抑制碳材料表面的电解液的分解反应而抑制初次效率降低的倾向。

[0132] 负极材料中所含的碳材料可以为单独一种,也可以为两种以上。

[0133] 作为碳材料,可以包含作为核的第一碳材以及存在于第一碳材表面的至少一部分且结晶性低于第一碳材的第二碳材。第一碳材和第二碳材只要满足第二碳材的结晶性低于第一碳材的结晶性这样的条件就没有特别限制,例如可以从上述碳材料的例示中适宜选择。第一碳材和第二碳材分别可以为单独一种,也可以为两种以上。

[0134] 在第一碳材的表面存在第二碳材的情况可以通过透射型电子显微镜观察来确认。

[0135] 从提高锂离子二次电池的输入输出特性的方面出发,第二碳材优选包含结晶性碳或非晶质碳的至少一者。具体地说,优选为选自由由可通过热处理变为碳质的有机化合物(以下,也称为第二碳材的前体)获得的碳质的物质和碳质粒子组成的组中的至少一种。

[0136] 第二碳材的前体没有特别限制,可列举沥青、有机高分子化合物等。作为沥青,可列举例如乙烯重尾馏分沥青、原油沥青、煤焦油沥青、柏油分解沥青、聚氯乙烯等热分解而制作的沥青、和使萘等在超强酸存在下进行聚合而制作的沥青。作为有机高分子化合物,可列举聚氯乙烯、聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇缩丁醛等热塑性树脂、淀粉、纤维素等天然物质等。

[0137] 用作第二碳材的碳质粒子没有特别限制,可列举乙炔黑、油炉黑、科琴黑、槽法炭黑、热裂法炭黑、土壤石墨等粒子。

[0138] 在碳材料包含第一碳材和第二碳材的情况下,碳材料中的第一碳材与第二碳材的量的比例没有特别限制。从提高锂离子二次电池的输入输出特性方面出发,碳材料的总质量中的第二碳材的量的比例优选为0.1质量%~15质量%,更优选为1质量%~10质量%,进一步优选为1质量%~5质量%。

[0139] 在根据第二碳材的前体的量来计算的情况下,碳材料中的第二碳材的量可以通过第二碳材的前体的量乘以其残碳率(质量%)来计算。关于第二碳材的前体的残碳率,可以将第二碳材的前体单独(或以预定比例的第二碳材的前体与第一碳材的混合物的状态)在

第二碳材的前体可变为碳质的温度下进行热处理,根据热处理前的第二碳材的前体的质量和热处理后的源自第二碳材前体的碳质物质的质量通过热重分析等进行计算。

[0140] 本公开的负极材料的制造方法没有特别限制。从高效地制造满足上述条件的负极材料的方面出发,在使用第一碳材和第二碳材的前体来制造碳材料的情况下,优选通过以下的负极材料的制造方法来制造。

[0141] <锂离子二次电池用负极材料的制造方法>

[0142] 本发明的一个实施方式中的锂离子二次电池用负极材料的制造方法可以包含如下工序:对包含成为核的第一碳材和结晶性低于第一碳材的第二碳材的前体的混合物进行热处理,制造特定的碳材料。

[0143] 根据上述方法,能够高效地制造上述负极材料。

[0144] 上述方法中,第一碳材、第二碳材的前体和特定的碳材料的详细情况以及优选方式与上述锂离子二次电池用负极材料的项目中所说明的同样。

[0145] 第一碳材优选为球形的石墨粒子,更优选为球形人造石墨、球形天然石墨等。也可以将对鳞片状石墨粒子等不是球形的石墨粒子(例如,鳞片状天然石墨粒子)实施球形化处理所获得的球形化石墨用作第一碳材。

[0146] 使用市售的球形化处理装置,在特定的处理条件下对鳞片状石墨粒子等不是球形的石墨粒子实施球形化处理而获得球形化石墨。也可以根据需要对鳞片状石墨粒子等不是球形的石墨粒子实施粉碎处理后实施球形化处理,球形化处理也可以兼作粉碎处理。

[0147] 作为球形化处理时的转子圆周速度的下限,从特定的碳材料的D90/D10容易满足上述(1)的观点考虑,优选大于或等于65m/分钟,更优选大于或等于70m/分钟。作为球形化处理时的转子圆周速度的上限,从调节特定的碳材料通过77K时的氮吸附测定所求出的比表面积而容易满足上述(2)的观点考虑,优选小于或等于100m/分钟,更优选小于或等于90m/分钟。

[0148] 作为球形化处理的处理时间,从特定的碳材料的D90/D10容易满足上述(1)和上述(2)的观点考虑,优选为2.0分钟~7.0分钟,更优选为2.5分钟~6.0分钟。

[0149] 从特定的碳材料的D90/D10容易满足上述(1)和上述(2)的观点考虑,球形化处理时的转子圆周速度与处理时间之积优选为130~500,更优选为150~450。

[0150] 从抑制锂离子二次电池中的电解液的电解而维持高温保存特性的观点考虑,优选使特定的碳材料的比表面积不能过高。从抑制不依赖于特定的碳材料的粒径的比表面积的上升的观点考虑,优选抑制因石墨粒子的粉碎、球形化处理等而发生的龟裂的产生、表面凹凸的产生等。具体地说,优选调节石墨粒子的粒度、厚度等、或在上述所示的转子圆周速度和处理时间的条件下对石墨粒子实施球形化处理。

[0151] 也可以对实施了球形化处理所获得的球形化石墨进行分级,将去除了微粉的球形化石墨作为第一碳材。作为分级的方法没有特别限定,可列举利用旋风进行的分级、利用筛分进行的分级等。

[0152] 作为分级点,没有特别限定,可以设为 $1\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$,可以设为 $1\mu\text{m}$ ~ $5\mu\text{m}$,也可以设为 $1\mu\text{m}$ ~ $3\mu\text{m}$ 。

[0153] 从增加基于个数基准的当量圆直径小于或等于 $5\mu\text{m}$ 的粒子个数相对于总测定粒子数10000个的比例而容易满足上述(2)和(3)条件的观点考虑,可以减小分级点(例如,可以

设为 $1\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$),也可以对通过分级(例如,利用旋风进行的分级)除去的微粉进一步进行筛分而将小于或等于 $1\mu\text{m}$ 等的更小的微粉除去从而获得副产物粒子,将在除去了微粉的球形化石墨中添加该副产物粒子而成的混合物作为第一碳材。

[0154] 作为球形化处理的对象的石墨粒子优选不需要石墨化电力、且更廉价的材料的天然石墨。但是,以往在将天然石墨球状化的工序中,材料成品率为30%左右,由于除去了70%左右,因此有成品率极低这样的问题。除去的副产物石墨例如与树脂混合而用于铅笔的芯材等,但近年来由于EV普及导致副产物石墨急增,使副产物石墨供过于求。因此,期望提高将天然石墨球状化的工序中的材料成品率。需要说明的是,例如在中华人民共和国黑龙江省地区的矿石中含有约10质量%左右的天然石墨,矿石副产物也极多,因此期望提高将天然石墨球状化的工序中的成品率。

[0155] 本公开的锂离子二次电池用负极材料的制造方法中,可以减小分级点(例如,设为 $1\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$)、或者将除去了小于或等于 $1\mu\text{m}$ 等的更小的微粉所得的副产物粒子用于第一碳材。由此,能够提高球形化处理时的成品率。进一步,特定的碳材料容易满足上述(2)和(3)条件的条件,其结果,容易制造输入输出特性和高温保存特性优异的锂离子二次电池。

[0156] 从提高锂离子二次电池的输入输出特性方面出发,对混合物进行热处理时的温度优选为 $950^{\circ}\text{C} \sim 1500^{\circ}\text{C}$,更优选为 $1000^{\circ}\text{C} \sim 1300^{\circ}\text{C}$,进一步优选为 $1050^{\circ}\text{C} \sim 1250^{\circ}\text{C}$ 。对混合物进行热处理时的温度从热处理开始到结束可以是固定的,也可以变化。

[0157] 上述方法中,热处理前的混合物中的第一碳材和第二碳材的前体的含有率没有特别限制。从提高锂离子二次电池的输入输出特性的方面出发,相对于混合物的总质量,第一碳材的含有率优选为85质量%~99.9质量%,更优选为90质量%~99质量%,进一步优选为95质量%~99质量%。另一方面,从提高锂离子二次电池的输入输出特性的方面出发,相对于混合物的总质量,第二碳材的前体的含有率优选为0.1质量%~15质量%,更优选为1质量%~10质量%,进一步优选为1质量%~5质量%。

[0158] <锂离子二次电池用负极>

[0159] 本公开的锂离子二次电池用负极包含负极材料层和集电体,所述负极材料层包含上述本公开的锂离子二次电池用负极材料。锂离子二次电池用负极除了上述包含负极材料的负极材料层和集电体以外,还可以根据需要包含其他构成要素。

[0160] 锂离子二次电池用负极例如可以通过将负极材料和粘结剂与溶剂一起混炼来调制浆料状的负极材料组合物,将其涂布于集电体上而形成负极材料层,从而制作,或者可以通过将负极材料组合物成形为片状、颗粒状等形状,将其与集电体一体化而制作。混炼可以使用搅拌机、球磨机、超级砂磨机、加压捏合机等分散装置来进行。

[0161] 负极材料组合物的调制中使用的粘结剂没有特别限定。作为粘结剂,可列举苯乙烯-丁二烯共聚物、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酸羟基乙酯、甲基丙烯酸羟基乙酯等乙烯性不饱和羧酸酯的聚合物;丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、富马酸、马来酸等乙烯性不饱和羧酸的聚合物;聚偏氟乙烯、聚环氧乙烷、聚表氯醇、聚磷腈、聚丙烯腈等离子导电性大的高分子化合物等。在负极材料组合物包含粘结剂的情况下,其量没有特别限制。粘结剂的含量例如相对于负极材料和粘结剂的合计100质量份可以为0.5质量份~20质量份。

[0162] 溶剂只要为能够溶解或分散粘结剂的溶剂就没有特别限制。具体地说,可列举N-

甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、 γ -丁内酯等有机溶剂。溶剂的使用量只要能够将负极材料组合物制成糊剂等所期望的状态就没有特别限制。溶剂的使用量例如相对于负极材料100质量份优选大于或等于60质量份且小于150质量份。

[0163] 负极材料组合物也可以包含增粘剂。作为增粘剂,可列举羧甲基纤维素或其盐、甲基纤维素、羟甲基纤维素、羟乙基纤维素、乙基纤维素、聚乙烯醇、聚丙烯酸或其盐、海藻酸或其盐、氧化淀粉、磷酸化淀粉、酪蛋白等。在负极材料组合物包含增粘剂的情况下,其量没有特别限制。增粘剂的含量例如相对于负极材料100质量份可以为0.1质量份~5质量份。

[0164] 负极材料组合物也可以包含导电辅助材。作为导电辅助材,可列举天然石墨、人造石墨、碳黑(乙炔黑、热裂法炭黑、炉黑等)等碳材料、显示出导电性的氧化物、显示出导电性的氮化物等。在负极材料组合物包含导电辅助材的情况下,其量没有特别限制。导电辅助材的含量例如相对于负极材料100质量份可以为0.5质量份~15质量份。

[0165] 集电体的材质没有特别限制,可以从铝、铜、镍、钛、不锈钢等中选择。集电体的状态没有特别限制,可以从箔、开孔箔、网等中选择。另外,多孔金属(发泡金属)、碳纸等多孔性材料等也可以用作集电体。

[0166] 将负极材料组合物涂布于集电体而形成负极材料层的情况下,其方法没有特别限制,可采用金属掩模印刷法、静电涂装法、浸涂法、喷涂法、辊涂法、刮刀法、缺角轮涂布法、凹版涂布法、丝网印刷法等公知的方法。将负极材料组合物涂布于集电体后,通过干燥将负极材料组合物中所含的溶剂去除。干燥例如可以使用热风干燥机、红外线干燥机或这些装置的组合。根据需要也可以进行压延处理。压延处理可以通过平板压机、压延辊等方法来进行。

[0167] 将成形为片、颗粒等形状的负极材料组合物与集电体一体化而形成负极材料层的情况下,一体化的方法没有特别限制。例如可以通过辊、平板压机或这些手段的组合来进行。一体化时的压力例如优选为1MPa~200MPa。

[0168] <锂离子二次电池>

[0169] 本公开的锂离子二次电池包含上述本公开的锂离子二次电池用负极(以下,也简称为“负极”)、正极和电解液。

[0170] 正极可以通过与上述负极的制作方法同样地操作,在集电体上形成正极材料层而获得。作为集电体,可以使用将铝、钛、不锈钢等金属或合金形成为箔状、开孔箔状、网状等而得的集电体。

[0171] 用于形成正极材料层正极材料没有特别限制。例如可列举可掺杂或嵌入锂离子的金属化合物(金属氧化物、金属硫化物等)和导电性高分子材料。更具体地说,可列举钴酸锂(LiCoO_2)、镍酸锂(LiNiO_2)、锰酸锂(LiMnO_2)、它们的复合氧化物($\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, $x+y+z=1$)、包含添加元素 M' 的复合氧化物($\text{LiCo}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{M}'_d\text{O}_2$, $a+b+c+d=1$, $\text{M}':\text{Al}, \text{Mg}, \text{Ti}, \text{Zr}$ 或 Ge)、尖晶石型锂锰氧化物(LiMn_2O_4)、锂钒化合物、 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 、橄榄石型 LiMPO_4 ($\text{M}:\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe}$)等含锂的化合物、聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、多并苯等导电性聚合物、多孔质碳等。正极材料可以为单独一种,也可以为两种以上。

[0172] 电解液没有特别限制,例如可以使用将作为电解质的锂盐溶解于非水系溶剂中而得到的电解液(所谓的有机电解液)。

[0173] 作为锂盐,可列举 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSO_3CF_3 等。锂盐可以为单独一种,也可以为两种以上。

[0174] 作为非水系溶剂,可列举碳酸亚乙酯、氟代碳酸亚乙酯、氯代碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸亚乙烯酯、环戊酮、环己基苯、环丁砜、丙烷磺内酯、3-甲基环丁砜、2,4-二甲基环丁砜、3-甲基-1,3-噁唑烷-2-酮、 γ -丁内酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙基甲酯、碳酸甲基丙酯、碳酸丁基甲酯、碳酸乙基丙酯、碳酸丁基乙酯、碳酸二丙酯、1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧戊环、乙酸甲酯、乙酸乙酯、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯等。非水系溶剂可以为单独一种,也可以为两种以上。

[0175] 锂离子二次电池中的正极和负极的状态没有特别限定。例如可以为将正极和负极以及根据需要配置于正极和负极之间的隔膜卷绕为漩涡状的状态,也可以为将它们制成平板状并层叠的状态。

[0176] 隔膜没有特别限制,例如可以使用树脂制的无纺布、布、微孔膜或将它们组合而成的隔膜。作为树脂,可列举以聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃为主成分的树脂。在锂离子二次电池的结构上正极与负极不直接接触的情况下,也可以不使用隔膜。

[0177] 锂离子二次电池的形状没有特别限制。例如可列举层压型电池、纸型电池、纽扣型电池、硬币型电池、层叠型电池、圆筒型电池和方型电池。

[0178] 本公开的锂离子二次电池适宜作为电动汽车、动力工具、蓄电装置等中使用的大容量的锂离子二次电池。特别适宜作为为了提高加速性能和制动再生性能而要求大电流下的充放电的电动汽车(EV)、混合电动汽车(HEV)、插电式混合电动汽车(PHEV)等中使用的锂离子二次电池。

[0179] 实施例

[0180] 以下,根据以下的试验结果具体地说明本发明,但本发明并不限于这些试验结果。

[0181] (实施例1)

[0182] (球形化天然石墨的准备)

[0183] 使用球形化处理装置(株式会社奈良机械制作所,Hybridization NHS-0),在转子圆周速度75.0m/分钟、2.5分钟的条件对平均粒径 $50\mu\text{m}$ 的鳞片状天然石墨(中国黑龙江省产)进行球形化处理,制作球形化天然石墨。使用旋风式分级装置且将分级点设定为 $1\mu\text{m}$,对所制作的球形化天然石墨进行旋风分级。

[0184] (实施例2)

[0185] 使用球形化处理装置(奈良机械制,Hybridization NHS-0),在转子圆周速度85.0m/分钟、3.0分钟的条件对平均粒径 $50\mu\text{m}$ 的鳞片状天然石墨(中国黑龙江省产)进行球形化处理,制作球形化天然石墨。使用旋风式分级装置且将分级点设定为 $10\mu\text{m}$ 对所制作的球形化天然石墨进行旋风分级。对于通过旋风分级除去的粒子,通过筛分而进一步除去小于或等于 $1\mu\text{m}$ 的粒子,从而获得副产物粒子。将所获得的副产物粒子30质量份与通过进行旋风分级所获得的球形化天然石墨(表1中的主粒子)70质量份混合,获得负极材料的制作中使用的球形化天然石墨。

[0186] (负极材料的制作)

[0187] 使用实施例2中获得的球形化天然石墨代替实施例1中获得的球形化天然石墨,除

此以外,与实施例1同样地操作,制作负极材料。

[0188] (实施例3、4、7、8)

[0189] 将实施例1中使用的鳞片状天然石墨变更为表1中所示的物质、或如表1所示变更球形化处理的条件,除此以外,与实施例1同样地操作获得球形化天然石墨。

[0190] (负极材料的制作)

[0191] 使用实施例3、4、7或8中获得的球形化天然石墨代替实施例1中获得的球形化天然石墨,除此以外,与实施例1同样地操作制作负极材料。

[0192] (实施例5、6、9)

[0193] 将实施例2中使用的鳞片状天然石墨变更为表1中所示的物质、或如表1所示变更球形化处理的条件,除此以外,与实施例2同样地进行旋风分级,获得副产物粒子。将所获得的副产物粒子和通过进行旋风分级获得的球形化天然石墨以表1所示的比例混合,获得负极材料的制作中使用的球形化天然石墨。

[0194] (负极材料的制作)

[0195] 使用实施例5、6或9中获得的球形化天然石墨代替实施例2中获得的球形化天然石墨,除此以外,与实施例2同样地操作,制作负极材料。

[0196] (比较例1、2、4)

[0197] 如表1所示变更实施例1中的球形化处理的条件,除此以外,与实施例1同样地操作获得球形化天然石墨。

[0198] (负极材料的制作)

[0199] 使用比较例1、2或4中获得的球形化天然石墨代替实施例1中获得的球形化天然石墨,除此以外,与实施例1同样地操作,制作负极材料。

[0200] (比较例3)

[0201] 如表1所示变更实施例2中的球形化处理的条件,除此以外,与实施例2同样地进行旋风分级,获得副产物粒子。将所获得的副产物粒子30质量份和通过进行旋风分级所获得的球形化天然石墨70质量份混合,获得负极材料的制作中使用的球形化天然石墨。

[0202] 将各实施例和比较例中的球形化条件、旋风分级的条件以及副产物粒子的添加条件示于表1中。

[0203] 对于各实施例和比较例中获得的负极材料,通过下述方法进行振实密度的测定、D90/D10的测定、平均粒径(50%D)的测定、平均圆形度的测定、 N_2 比表面积的测定、平均面间隔、R值、发热峰、当量圆直径小于或等于 $5\mu\text{m}$ 的粒子个数及其比例的测定、在限定为大于或等于 $5\mu\text{m}$ 的粒径的粒径分布的累积99%时以个数基准计的当量圆直径的测定以及在限定为大于或等于 $5\mu\text{m}$ 的粒径的圆形度分布的累积1%时的圆形度的测定。将其结果示于表2和表3中。

[0204] 需要说明的是,表3中的“根据当量圆直径的测定值和式(a)获得的圆形度的边界值”是指将累积99%时以个数基准计的当量圆直径代入式(a)中时的右边的值。

[0205] [振实密度的测定]

[0206] 将试样粉末 100cm^3 投入容量 150cm^3 的带刻度的平底试管(株式会社藏持科学器械制作所制KRS-406),对带刻度的平底试管塞上塞子。使该带刻度的平底试管从5cm的高度落下250次,将根据落下之后的试样粉末的质量和容积所求出的值设为振实密度。将结果示于

表2中。

[0207] [平均粒径(D50)、D10、D90和D90/D10的测定]

[0208] 将负极材料0.06g和包含质量比0.2%的表面活性剂(商品名:LIPONOL T/15,Lion株式会社制)的蒸馏水加入至试管(12mm×120mm,株式会社Maruemu制)中,使用试管振荡器(Pasolina NS-80,AS ONE株式会社制)搅拌20秒钟,获得分散有负极材料的液体。将该液体加入至激光衍射式粒度分布测定装置(SALD-3100,株式会社岛津制作所制)的试样水槽中。接着,一边对液体施加超声波一边用泵使其循环(泵流量为最大值至65%),以使吸光度成为0.10~0.15的方式调节水量,将所获得的粒度分布的体积累积50%粒径(D50)作为平均粒径。进一步,根据所获得的粒度分布的体积累积10%粒径(D10)和所获得的粒度分布的体积累积90%粒径(D90)求出D90/D10。将结果示于表2中。

[0209] [平均圆形度和在限定为大于或等于5 μ m的粒径的圆形度分布的累积1%时的圆形度的测定]

[0210] 使用湿式流式粒径·形状分析装置(Malvern公司制FPIA-3000)测定负极材料的圆形度。分别求出作为累积50%时以个数基准计的圆形度的平均圆形度、和在限定为大于或等于5 μ m的粒径的圆形度分布的累积1%时的圆形度。

[0211] 需要说明的是,测定温度设为25℃,测定试样的浓度设为10质量%,计数的粒子数设为10000个。另外,作为分散用的溶剂,使用水。

[0212] 作为本测定的前处理,将碳材料0.06g和包含质量比0.2%的表面活性剂(商品名:LIPONOL T/15,Lion株式会社制)的蒸馏水加入至试管(12mm×120mm,株式会社Maruemu制)中,使用试管振荡器(Pasolina NS-80,AS ONE株式会社制)搅拌20秒钟后,利用超声波搅拌1分钟。作为超声波清洗机,使用株式会社SND制US102(高频输出功率100W,振荡频率38kHz)。将结果示于表2和表3中。

[0213] [N₂比表面积的测定]

[0214] 关于N₂比表面积,使用高速比表面积/细孔分布测定装置(FlowSorbIII株式会社岛津制作所制),利用一点法测定液氮温度(77K)时的氮吸附,并利用BET法来算出。将结果示于表2中。

[0215] [平均面间隔、R值和发热峰]

[0216] 对于各实施例和比较例中获得的负极材料,通过上述方法分别测定平均面间隔、R值和发热峰。将结果示于表2中。

[0217] 表2中,关于各实施例和比较例中获得的负极材料,在300℃~1000℃时的DTA的发热峰为一个。

[0218] [当量圆直径小于或等于5 μ m的粒子个数及其比例的测定]

[0219] 使用湿式流式粒径·形状分析装置(Malvern公司制FPIA-3000),在与平均圆形度的测定条件相同的条件下测定负极材料的当量圆直径小于或等于5 μ m的粒子个数及其比例。进一步,根据当量圆直径小于或等于5 μ m的粒子个数和总测定计数中所占的比例求出当量圆直径小于或等于5 μ m的粒子个数/总测定计数中所占的比例(在本实施例的情况下为10000个)。将结果示于表3中。

[0220] [当量圆直径小于或等于5 μ m的粒子个数/N₂比表面积]

[0221] 使用如上所述求出的N₂比表面积和当量圆直径小于或等于5 μ m的粒子个数,求出

当量圆直径小于或等于 $5\mu\text{m}$ 的粒子个数/ N_2 比表面积。将结果示于表3中。

[0222] [大于或等于 $5\mu\text{m}$ 的粒径分布的累积99%时以个数基准计的当量圆直径(μm)]

[0223] 使用湿式流式粒径·形状分析装置(Malvern公司制FPIA-3000),在与平均圆形度的测定条件相同的条件下测定在限定为大于或等于 $5\mu\text{m}$ 的粒径的粒径分布的累积99%时以个数基准计的当量圆直径(μm)。将结果示于表3中。

[0224] [根据当量圆直径的测定值和式(a)获得的圆形度的边界值的算出]

[0225] 式(a)中的X中代入如上所述测定的大于或等于 $5\mu\text{m}$ 的粒径分布的累积99%时以个数基准计的当量圆直径(μm),从而算出式(a)的右边的值,求出圆形度的边界值。将结果示于表3中。

[0226] [在限定为大于或等于 $5\mu\text{m}$ 的粒径的圆形度分布的累积1%时的圆形度与圆形度的边界值之差]

[0227] 求出如上所述测定的在限定为大于或等于 $5\mu\text{m}$ 的粒径的圆形度分布的累积1%时的圆形度与如上所述算出的圆形度的边界值之差。在该差的值大于或等于0的情况下,满足式(a)的条件。将结果示于表3中。

[0228] [表1]

	鳞片状石墨		球形化条件			旋风分级的条件	副产物添加	主粒子 (质量份)	副产物粒子 (质量份)
	产地	粒径(μm)	转子圆周速度 (m/分钟)	时间 (分钟)	转子圆周速度 × 时间				
实施例1	中国黑龙江省产	50	75.0	2.5	187.5	小于或等于 $1\mu\text{m}$ 的分级	无		
实施例2	中国黑龙江省产	50	85.0	3.0	255	小于或等于 $10\mu\text{m}$ 的分级	有	70.0	30.0
实施例3	马达加斯加产	50	70.0	6.0	420	小于或等于 $1\mu\text{m}$ 的分级	无		
实施例4	中国黑龙江省产	50	75.0	2.5	187.5	小于或等于 $1\mu\text{m}$ 的分级	无		
实施例5	中国黑龙江省产	50	75.0	4.0	300	小于或等于 $10\mu\text{m}$ 的分级	有	90.0	10.0
实施例6	中国黑龙江省产	50	75.0	4.0	300	小于或等于 $10\mu\text{m}$ 的分级	有	85.0	15.0
实施例7	马达加斯加产	50	70.0	5.0	350	小于或等于 $1\mu\text{m}$ 的分级	无		
实施例8	马达加斯加产	50	70.0	4.0	280	小于或等于 $1\mu\text{m}$ 的分级	无		
实施例9	中国黑龙江省产	50	75.0	4.0	300	小于或等于 $10\mu\text{m}$ 的分级	有	95.0	5.0
比较例1	中国黑龙江省产	50	80.0	8.0	640	小于或等于 $10\mu\text{m}$ 的分级	无		
比较例2	中国黑龙江省产	50	80.0	6.0	480	小于或等于 $10\mu\text{m}$ 的分级	无		
比较例3	中国黑龙江省产	50	60.0	2.5	150	小于或等于 $10\mu\text{m}$ 的分级	有	70.0	30.0
比较例4	中国黑龙江省产	50	85.0	3.0	255	小于或等于 $10\mu\text{m}$ 的分级	无		

[0230] [表2]

	振实密度 (g/cm^3)	D90/D10	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	平均圆形度	N_2 比表面积 (m^2/g)	平均面间隔 ($\text{\AA}$)	R值	发热峰
实施例1	0.88	2.65	12.5	20.9	33.1	0.923	5.2	3.36	0.18	1.0
实施例2	0.92	4.14	7.0	18.0	28.8	0.919	6.1	3.36	0.22	1.0
实施例3	0.94	3.87	6.8	16.6	26.3	0.919	6.8	3.37	0.39	1.0
实施例4	0.88	2.33	12.5	20.3	29.1	0.918	5.0	3.36	0.18	1.0
实施例5	0.94	2.26	12.7	20.2	28.7	0.911	4.7	3.36	0.21	1.0
实施例6	0.85	3.17	8.8	17.5	28.0	0.914	6.4	3.35	0.16	1.0
实施例7	0.94	3.43	8.5	19.2	29.0	0.908	5.8	3.36	0.28	1.0
实施例8	0.86	2.61	11.6	20.2	30.3	0.911	4.8	3.35	0.23	1.0
实施例9	0.92	2.24	12.7	20.1	28.5	0.919	4.8	3.36	0.20	1.0
比较例1	0.96	1.74	8.2	10.8	14.3	0.936	9.0	3.36	0.37	1.0
比较例2	0.97	1.76	11.9	16.2	20.9	0.936	6.6	3.37	0.41	1.0
比较例3	0.70	4.59	7.4	18.3	33.9	0.893	6.3	3.35	0.38	1.0
比较例4	1.01	1.91	16.1	22.7	30.8	0.899	5.2	3.36	0.32	1.0

[0232] [表3]

[0233]

	当量圆直径小于或 等于5 μm 的粒子个数 /N ₂ 比表面积	当量圆直径小于或 等于5 μm 的粒子比例	当量圆直径小于或 等于5 μm 的粒子个数 (个)	累积99%时的个数 基准计的当量圆直径 (μm)	圆形度分布的 累积1%时的圆形度	根据当量圆直径的 测定值和式(a)获得 的圆形度的边界值	圆形度分布的累积1%时 的圆形度与圆形度的 边界值之差
实施例1	1283	0.67	6674	28.4	0.73	0.70	0.03
实施例2	1390	0.85	8479	19.2	0.71	0.65	0.06
实施例3	1217	0.83	8274	18.5	0.73	0.65	0.08
实施例4	933	0.47	4667	30.0	0.71	0.71	0.00
实施例5	1226	0.58	5760	48.8	0.56	0.77	-0.21
实施例6	950	0.61	6081	54.1	0.54	0.79	-0.25
实施例7	1402	0.81	8130	46.1	0.57	0.77	-0.20
实施例8	1501	0.72	7207	54.1	0.58	0.79	-0.21
实施例9	779	0.37	3741	35.1	0.70	0.73	-0.04
比较例1	422	0.38	3800	22.7	0.70	0.67	0.03
比较例2	667	0.44	4403	22.8	0.74	0.67	0.07
比较例3	820	0.52	5169	30.1	0.71	0.71	0.00
比较例4	603	0.31	3136	58.7	0.58	0.80	-0.22

[0234] (输入输出特性评价用的锂离子二次电池的制作)

[0235] 使用各实施例和比较例中制作的负极材料,按照以下步骤分别制作输入输出特性评价用的锂离子二次电池。

[0236] 首先,相对于负极材料98质量份,以CMC的固体成分量成为1质量份的方式添加作为增粘剂的CMC(羧甲基纤维素,大赛璐精细化工株式会社制,产品编号2200)的水溶液(CMC浓度:2质量%),进行10分钟混炼。接着,以负极材料和CMC的合计固体成分浓度成为40质量%~50质量%的方式添加蒸馏水,进行10分钟混炼。接着,以SBR的固体成分量成为1质量份的方式添加作为粘结剂的苯乙烯丁二烯共聚物橡胶的SBR(BM400-B,日本瑞翁(ZEON)株式会社)的水分散液(SBR浓度:40质量%),混合10分钟,制作糊状的负极材料组合物。接着,利用以每单位面积的涂布量成为10.0mg/cm²的方式调节了间隙的缺角轮涂布机,将负极材料组合物涂覆于厚度11 μm 的电解铜箔上,形成负极材料层。然后,利用手压机将电极密度调节为1.65g/cm³。将形成有负极材料层的电解铜箔冲裁为直径14mm的圆盘状,制作试样电极(负极)。

[0237] 按照所制作的试样电极(负极)、隔膜、对电极(正极)的顺序放入硬币型电池容器中,注入电解液,制作硬币型的锂离子二次电池。作为电解液,使用如下电解液,即:在碳酸亚乙酯(EC)、碳酸乙基甲酯(EMC)(EC与EMC的体积比为3:7)的混合溶剂中相对于混合溶液总量添加0.5质量%的碳酸亚乙烯酯(VC),并以成为1mol/L的浓度的方式溶解LiPF₆而得的电解液。作为对电极(正极),使用金属锂。作为隔膜,使用厚度20 μm 的聚乙烯制微孔膜。使用所制作的锂离子二次电池,通过下述方法进行初次充放电特性、以及输入特性(DCR)的评价。

[0238] [输入输出特性的评价]

[0239] (初次充放电特性的评价)

[0240] 对所制作的锂离子二次电池以电流值0.2C进行恒流充电直至电压0V(V vs. Li/Li⁺)为止,接着以0V进行恒压充电直至电流值为0.02C为止。将此时的容量作为初次充电容量。

[0241] 接着,30分钟休止后,以电流值0.2C进行恒流放电直至电压1.5V(V vs. Li/Li⁺)为止。将此时的容量作为初次放电容量(表4中的放电容量)。

[0242] 将结果示于表4中。

[0243] 需要说明的是,作为电流值的单位而使用的“C”是指“电流值(A)/电池容量(Ah)”。

[0244] 测定上述锂离子二次电池的直流电阻(DCR),求出该电池的输出密度。具体如下所述。

[0245] 另外,将结果示于表4中。

[0246] (25℃下的DCR的测定)

[0247] 将上述锂离子二次电池放入设定为25℃的恒温槽内,以充电:CC/CV 0.2C0V 0.02C Cut、放电:CC 0.2C 1.5V Cut的条件进行1个循环充放电。

[0248] 接着,以电流值0.2C进行恒流充电直至SOC 50%为止。

[0249] 另外,将上述锂离子二次电池放入设定为25℃的恒温槽内,以1C、3C、5C的条件分别各进行10秒钟恒流充电,测定各恒流的压降(ΔV),使用下式,测定直流电阻(DCR)。

[0250] $DCR[\Omega] = \{(3C\text{压降 } \Delta V - 1C\text{压降 } \Delta V) + (5C\text{压降 } \Delta V - 3C\text{压降 } \Delta V)\} / 4$

[0251] (循环特性评价用的锂离子二次电池的制作)

[0252] 使用各实施例和各比较例中制作的负极材料,按照以下步骤分别制作循环特性评价用的锂离子二次电池。

[0253] 首先,相对于作为负极材料的各实施例和各比较例中制作的负极材料93质量份,加入7质量份进行了碳被覆处理的SiO(热处理温度:1000℃,碳被覆量:5质量%)后,混合10分钟,制成负极活性物质。相对于所制作的各负极活性物质98质量份,以CMC的固体分量成为1质量份的方式添加作为增粘剂的CMC(羧甲基纤维素,第一工业制药株式会社,Serogen WS-C)的水溶液(CMC浓度:2质量%),进行10分钟混炼。接着,以负极材料与CMC的合计固体成分浓度成为40质量%~50质量%的方式添加蒸馏水,进行10分钟混炼。接着,以SBR的固体分量成为1质量份的方式添加作为粘结剂的SBR(BM400-B,日本瑞翁(ZEON)株式会社)的水分散液(SBR浓度:40质量%),混合10分钟,制作糊状的负极材料组合物。接着,利用以每单位面积的涂布量成为10.0mg/cm²的方式调节了间隙的缺角轮涂布机,将负极材料组合物涂覆于厚度11μm的电解铜箔上,形成负极材料层。然后,利用辊压机将电极密度调节为1.65g/cm³。将形成有负极材料层的电解铜箔冲裁为4.0cm×3.0cm,制作试样电极(负极)。

[0254] 作为正极,以相同面积切出由NMC构成的正极,在负极与正极之间放置隔膜(多孔质聚乙烯膜制)并组合。作为电解液,使用如下电解液,即:在碳酸亚乙酯(EC)、碳酸乙基甲酯(EMC)(EC与EMC的体积比为3:7)的混合溶剂中相对于混合溶液总量添加0.5质量%碳酸亚乙烯酯(VC)和1.0质量%氟代碳酸亚乙酯(FEC),以成为1mol/L的浓度的方式溶解LiPF₆而得的电解液。

[0255] [循环特性的评价]

[0256] 在各实施例和各比较例中,使用如上述那样制作的锂离子电池,并以如下方式评价循环特性。

[0257] 首先,在25℃以电流值0.2C、充电终止电压4.2V进行恒流充电,从达到4.2V时开始以该电压进行恒压充电直至电流值为0.02C为止。30分钟休止后,在25℃进行两次电流值0.2C、终止电压2.7V的恒流放电,进行老化处理。然后,在上述充放电的条件下进行第1个循环的充放电后,将电流值设为1.0C,实施99个循环的循环试验,进行共计100个循环的循环试验。

[0258] 100个循环后的放电容量维持率(%) (表4中的循环维持率) 根据以下式算出。将结果示于表4中。

[0259] 放电容量维持率(%) = (100个循环后的放电容量/第1个循环的放电容量) × 100

[0260] [注液性的评价]

[0261] 准备上述循环特性评价的负极,利用辊压机将电极密度调节为 $1.65\text{g}/\text{cm}^3$ 。将经压制的负极冲裁为 $\phi 16$ 的圆形,用双面胶带粘贴在玻璃基板上,形成无翘曲的平面状的电极面。在该圆形电极中心部分使用微量移液器将 $3\mu\text{LPC}$ (聚碳酸酯:岸田化学株式会社制)滴到负极的中心,测量直至渗透的注液时间。准备3个相同的电极,求出测定3次的平均值。将结果示于表4中。

[0262] (电极取向性评价用的锂离子二次电池的制作)

[0263] 与上述(输入输出特性评价用的锂离子二次电池的制作)同样地操作,制作锂离子二次电池用负极,在以下所示的条件下评价电极取向性。

[0264] [电极取向性的评价]

[0265] 将所获得的锂离子二次电池用负极成形为宽 5cm 和面积 600cm^2 的长条状片材,使用辊型的压机以 4t 的油压对所获得的成形物进行压制。此时的线压为 $4\text{t}/5\text{cm}=0.8\text{t}/\text{cm}$ 。将经压制的负极设置于X射线衍射测定单元,使用X射线衍射测定装置(理学公司制X射线衍射测定装置X-RAY DIFFRACTION METER MultiFlex),在扫描速度 $0.25^\circ/\text{min}$ 、管电压 40kV 、管电流 30mA 、发散狭缝 1° 、散射狭缝 1° 、受光狭缝 0.3mm 的条件下,使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线测定X射线衍射图形($2\theta=25.5^\circ\sim 27.5^\circ$ 、 $76.5^\circ\sim 78.5^\circ$)。求出所获得的002衍射线的峰强度(I_{002})与110衍射线的峰强度(I_{110})之比即 I_{002}/I_{110} ,将该值作为电极取向性。将结果示于表4中。

[0266] [高温储存维持率]

[0267] 作为工序1,将与上述(输入输出特性评价用的锂离子二次电池的制作)同样地操作制作的锂离子二次电池放入设定为 25°C 的恒温槽内,以电流值 0.2C 进行恒流充电直至电压 0V (V vs. Li/Li^+)为止,接着以 0V 进行恒压充电直至电流值为 0.02C 为止。接着,30分钟休止后,以电流值 0.2C 进行恒流放电直至电压 1.5V (V vs. Li/Li^+)为止。将该充放电重复2次后,以电流值 0.2C 进行恒流充电直至电压 0V (V vs. Li/Li^+)为止,接着以 0V 进行恒压充电直至电流值为 0.02C 为止,将该电池放入设定为 60°C 的恒温槽内,保存7天。

[0268] 然后,作为工序2,将锂离子二次电池放入设定为 25°C 的恒温槽内,放置60分钟,以电流值 0.2C 进行恒流放电直至电压 1.5V (V vs. Li/Li^+)为止。接着,以上述条件重复1次充放电。将该 60°C 保存(工序1)和保存后的容量确认(工序2)合计重复3次。

[0269] 根据下式算出高温储存维持率,将其算术平均值设为高温保存特性(%)。将结果示于表4中。

[0270] 高温储存维持率(%) = (60°C保存21天后、25°C下的第1次放电容量) / (60°C保存前25°C下的第2次放电容量) $\times 100$

[0271] [表4]

[0272]

	D50(μm)	平均圆形度	N_2 比表面积 (m^2/g)	D90/D10	当量圆直径小于或 等于 $5\mu\text{m}$ 的粒子个数 / N_2 比表面积	电极取向性	注液时间 (秒)	DCR (Ω)	放电容量 (Ah/kg)	高温保存特性 (%)	循环 维持率 (%)
实施例1	20.9	0.923	5.2	2.65	1283	647	1092	11	431	81.7	85
实施例2	18.0	0.919	6.1	4.14	1390	767	837	10.7	422	78.6	82
实施例3	16.6	0.919	6.8	3.87	1217	986	1232	10.3	434	75.2	83
实施例4	20.3	0.918	5.0	2.33	933	798	941	11.4	434	82.2	85
实施例5	20.2	0.911	4.7	2.26	1226	685	738	10.9	435	82.8	86
实施例6	17.5	0.914	6.4	3.17	950	1428	1333	11.2	425	78.8	82
实施例7	19.2	0.908	5.8	3.43	1402	1176	944	10.5	427	80.2	85
实施例8	20.2	0.911	4.8	2.61	1501	985	1310	10.7	430	82.5	86
实施例9	20.1	0.919	4.8	2.24	779	823	1288	11.2	425	82.7	83
比较例1	10.8	0.936	9.0	1.74	422	532	525	10.5	418	67.5	68
比较例2	16.2	0.936	6.6	1.76	667	615	695	11.4	421	74.4	74
比较例3	18.3	0.893	6.3	4.59	820	2008	2383	11.8	422	75.7	76
比较例4	22.7	0.899	5.2	1.91	603	1143	1327	12.1	425	79.5	79

[0273] 如果对实施例2和比较例3进行比较,则D50为约 $18\mu\text{m}$, N_2 比表面积也为约 $6\text{m}^2/\text{g}$,两者同等,但在实施例2中充电时的DCR低而得到了改善。认为,实施例2与比较例3相比,由于平均圆形度高,因此通过平均圆形度的效果使DCR的结果变得良好。但是,也包括平均圆形度较高且D50较小的比较例2在内来进行比较时,显示仅通过小的D50、大的 N_2 比表面积、高的平均圆形度不能充分提高输入特性。

[0274] 深入研究的结果可知,通过增加当量圆直径小于或等于 $5\mu\text{m}$ 的粒子个数、以及调节粗粉和微粉的组成而将D90/D10设为特定的范围从而进一步提高锂离子二次电池的输入特性。认为,通过增加当量圆直径小于或等于 $5\mu\text{m}$ 的粒子个数,从而存在大量每个粒子的固体内扩散为短距离的粒子,而且这些粒子还发挥作为其他粒子间的导电材的作用。由此认为,负极中的电流的流动分散而低电阻化,不仅获得良好的输入特性而且还获得良好的循环特性。进一步,增加每单位 N_2 比表面积的当量圆直径小于或等于 $5\mu\text{m}$ 的粒子个数即当量圆直径小于或等于 $5\mu\text{m}$ 的粒子个数/ N_2 比表面积,是指在负极材料与电解液的反应面积不增加的情况下可提高导电性、使固体内扩散短距离化等。由此认为,与简单地增加当量圆直径小于或等于 $5\mu\text{m}$ 的粒子个数来增加 N_2 比表面积的情况相比,电解液的消耗变少,因此获得更良好的循环特性。

[0275] 如果D90/D10为特定的范围内,则通过负极材料层内部的空隙从厚度方向的一个面达到另一个面的距离即弯曲路径长度不会太长,存在液体流动变得良好的倾向。由此,不易产生电解液与负极材料不能接触的区域,容易维持良好的循环特性。

[0276] 另一方面,如果D90/D10大于特定的值,则由于粒径大的粒子导致弯曲路径长度变长,使液体流动恶化。认为,例如在比较例3中,与各实施例和各比较例比较,注液时间最长、进一步电极取向性也为最高的值,因此弯曲路径长度变长。由此认为,在比较例3中,虽然有助于循环特性的当量圆直径小于或等于 $5\mu\text{m}$ 的粒子个数/ N_2 比表面积比实施例9大,但由于注液时间长,因此循环特性比实施例9差。

[0277] 本说明书所记载的全部文献、专利申请和技术标准,与具体且分别记载了通过参照而引入各个文献、专利申请和技术标准的情况相同程度地,通过参照而被引入本说明书中。