



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103190019 A

(43) 申请公布日 2013. 07. 03

(21) 申请号 201180051540. 7

代理人 张平元

(22) 申请日 2011. 10. 27

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

*H01M 4/587* (2006. 01)

2010-244346 2010. 10. 29 JP

*H01M 4/36* (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 04. 25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2011/074868 2011. 10. 27

(87) PCT申请的公布数据

W02012/057290 JA 2012. 05. 03

(71) 申请人 三菱化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 横沟正和 布施亨 斋藤阳介

藤原正志 加藤瑛博

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所  
11105

权利要求书1页 说明书27页

(54) 发明名称

非水电解质二次电池负极用复层结构碳材、非水系二次电池用负极、锂离子二次电池及非水电解质二次电池负极用复层结构碳材的制造方法

(57) 摘要

本发明的目的在于提供改善了折衷选择关系、能够良好地表现出糊剂性状、首次充放电效率、循环特性及低温输出功率等性能的非水电解质二次电池。本发明通过使用满足以下的 (a) 及 (b) 的复层结构碳材作为非水电解质二次电池负极而解决了上述课题。(a) (由 DBP 吸油量算出的空隙率)/(由振实密度算出的空隙率) < 1.01 ; (b) 由 X 射线光电子能谱法求出的表面含氧率 (O/C) 为 1.5 原子 % 以上。

1. 一种非水电解质二次电池负极用复层结构碳材,其满足以下的 (a) 及 (b),
  - (a) (由 DBP 吸油量算出的空隙率)/(由振实密度算出的空隙率) < 1.01;
  - (b) 由 X 射线光电子能谱法求出的表面含氧率 (O/C) 为 1.5 原子% 以上。
2. 一种非水电解质二次电池负极用复层结构碳材,其包含石墨粒子和包覆该石墨粒子表面的非晶质碳,且满足以下的 (a),
  - (a) (由 DBP 吸油量算出的空隙率)/(由振实密度算出的空隙率) < 1.01。
3. 一种非水电解质二次电池负极用复层结构碳材,其包含石墨粒子和包覆该石墨粒子表面的石墨质碳,且满足以下的 (a) 及 (b),
  - (a) (由 DBP 吸油量算出的空隙率)/(由振实密度算出的空隙率) < 1.01;
  - (b) 由 X 射线光电子能谱法求出的表面含氧率 (O/C) 为 1.5 原子% 以上。
4. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的非水电解质二次电池负极用复层结构碳材,其 DBP 吸油量为 75ml/100g 以下,并且由拉曼光谱法求出的拉曼值 R 为 0.15 以上。
5. 根据权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的非水电解质二次电池负极用复层结构碳材,其中,由流式粒子图像分析装置观察到的 3  $\mu$ m 以下的粒子个数比率为 5% 以上。
6. 一种非水电解质二次电池用负极,其具有集电体、和形成在该集电体上的活性物质层,并且,该活性物质层含有权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的非水电解质二次电池负极用复层结构碳材。
7. 一种锂离子二次电池,其具有能够吸留、放出锂离子的正极及负极、以及电解质,并且,该负极为权利要求 6 所述的非水电解质二次电池用负极。
8. 一种非水电解质二次电池负极用复层结构碳材的制造方法,其是对复层结构碳材料实施破碎处理来制造非水电解质二次电池负极用复层结构碳材的方法,其中,在破碎处理中,每单位重量复层结构碳材料的功率为 50W/kg 以上且 3000W/kg 以下。
9. 根据权利要求 8 所述的非水电解质二次电池负极用复层结构碳材的制造方法,其中,破碎处理在氧气氛下进行。
10. 根据权利要求 8 或 9 所述的非水电解质二次电池负极用复层结构碳材的制造方法,其中,进行破碎处理的处理时间为 0.1 分钟 ~ 120 分钟。

# 非水电解质二次电池负极用复层结构碳材、非水系二次电池用负极、锂离子二次电池及非水电解质二次电池负极用复层结构碳材的制造方法

## 技术领域

[0001] 本发明涉及用于非水电解质二次电池的复层结构碳材、使用该碳材而形成的非水系二次电池用负极、具有该负极的非水电解质二次电池、以及非水电解质二次电池负极用复层结构碳材的制造方法。

## 背景技术

[0002] 近年来,伴随着电子设备的小型化,对于大容量二次电池的需求正在不断增加。特别是,与镍镉电池或镍氢电池相比能量密度更高、且大电流充放电特性优异的锂离子二次电池备受瞩目。

[0003] 作为锂离子二次电池的碳材,使用石墨已被人们所知。特别是,如果使用石墨化度高的石墨作为锂离子二次电池用碳材,则可得到接近于作为石墨的锂吸留的理论容量的372mAh/g的容量,此外还已知,其成本及耐久性也优异,因此,优选将其作为活性物质。

[0004] 但是,仅是将石墨应用于锂离子二次电池,还难以提高能量密度、获得大电流充放电特性,并且同时表现出以循环特性为代表的耐久特性、及糊剂的涂布性。

[0005] 例如,在专利文献1中公开了如下内容:通过对石墨粒子进行机械化学处理,使该石墨粒子表面亲水化,即使是使用了水系粘结材料的锂离子二次电池,也可以进行高速充电。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2003-132889号公报

## 发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 根据本发明人等的研究,专利文献1中记载的技术存在如下问题:虽然锂离子二次电池用途的高速充电特性得到了改善,但除此之外,锂离子二次电池所期望的首次充放电效率及循环特性未得到提高。

[0011] 另外,为了使循环特性提高,在只是通过使通常显示类似的真密度的碳材的球形程度或平均粒径发生变化来提高振实密度的现有技术中,粒子间的总的摩擦减少,并未解决上述问题。

[0012] 因此,本发明是鉴于上述问题而进行的,其目的在于提供可解决循环特性降低的问题、且适用于锂离子二次电池的负极材料,所述循环特性降低是由于反复充放电带来的含碳负极的膨胀收缩引起的。

[0013] 更具体地,本发明提供一种改善了上述折衷选择关系、能够良好地表现出糊剂性状、首次充放电效率、循环特性、低温输出功率及极板强度等性能的碳材及负极、以及使用

它们的锂离子二次电池。

[0014] 解决问题的方法

[0015] 本发明人等为了解决上述问题而进行了深入研究,结果发现:通过在特定的破碎条件下对复层结构碳材进行处理,可得到糊剂性状、首次充放电效率、循环特性、低温输出功率及浆料特性等性能优异的非水电解质二次电池负极用复层结构碳材,以至完成了本发明。

[0016] 具体来说,本发明人等发现了如下方法:通过对复层结构碳材赋予一定功率以下的能量一定时间,而不用极力赋予冲击力,仅将残存在复层结构碳材内的微凝聚的键切断,进而使其与周边气氛反应,以至完成了本发明。

[0017] 即,本发明如下所述。

[0018] 1. 一种非水电解质二次电池负极用复层结构碳材,其满足以下的(a)及(b),

[0019] (a) (由DBP吸油量算出的空隙率)/(由振实密度算出的空隙率) < 1.01;

[0020] (b) 由X射线光电子能谱法求出的表面含氧率(O/C)为1.5原子%(atomic%)以上。

[0021] 2. 一种非水电解质二次电池负极用复层结构碳材,其包含石墨粒子和包覆该石墨粒子表面的非晶质碳,且满足以下的(a),

[0022] (a) (由DBP吸油量算出的空隙率)/(由振实密度算出的空隙率) < 1.01。

[0023] 3. 一种非水电解质二次电池负极用复层结构碳材,其包含石墨粒子和包覆该石墨粒子表面的非晶质碳,且满足以下的(a)及(b),

[0024] (a) (由DBP吸油量算出的空隙率)/(由振实密度算出的空隙率) < 1.01;

[0025] (b) 由X射线光电子能谱法求出的表面含氧率(O/C)为1.5原子%以上。

[0026] 4. 上述1~3中任一项所述的非水电解质二次电池负极用复层结构碳材,其DBP吸油量为75ml/100g以下,并且由拉曼光谱法求出的拉曼值R为0.15以上。

[0027] 5. 上述1~4中任一项所述的非水电解质二次电池负极用复层结构碳材,其中,由流式粒子图像分析装置观察到的3 $\mu$ m以下的粒子个数比率为5%以上。

[0028] 6. 一种非水电解质二次电池用负极,其具有集电体、和形成在该集电体上的活性物质层,并且,该活性物质层含有上述1~5中任一项所述的非水电解质二次电池负极用复层结构碳材。

[0029] 7. 一种锂离子二次电池,其具有能够吸留、放出锂离子的正极及负极、以及电解质,并且,该负极为上述6所述的非水电解质二次电池用负极。

[0030] 8. 一种非水电解质二次电池负极用复层结构碳材的制造方法,其是对复层结构碳材料实施破碎处理来制造非水电解质二次电池负极用复层结构碳材的方法,其中,在破碎处理中,每单位重量复层结构碳材料的功率为50W/kg以上且3000W/kg以下。

[0031] 9. 上述8所述的非水电解质二次电池负极用复层结构碳材的制造方法,其中,破碎处理在氧气氛中进行。

[0032] 10. 上述8或9所述的非水电解质二次电池负极用复层结构碳材的制造方法,其中,进行破碎处理的处理时间为0.5分钟~120分钟。

[0033] 发明的效果

[0034] 本发明的复层结构碳材可以提供改善了折衷选择关系、能够良好地表现出糊剂性

状、首次充放电效率、循环特性及低温输出功率等性能的非水电解质二次电池用负极材料、以及使用了该负极材料的非水电解质二次电池。另外,按照本发明的非水电解质二次电池用负极材料的制造方法,能够以简要的工序制造具有上述优点的负极材料。

### 具体实施方式

[0035] 以下,详细叙述本发明的内容。需要说明的是,以下记载的发明构成要件的说明是本发明实施方式的一个例子(代表例),只要不超出本发明的主旨,本发明并不限于这些方式。

[0036] <非水电解质二次电池负极用复层结构碳材>

[0037] 本发明中的非水电解质二次电池负极用复层结构碳材(在本说明书中,也简称为复层结构碳材)只要具有复层结构、且满足下述条件的物性等即可,没有特别限制。

[0038] 本说明书中所说的复层结构碳材可列举例如对石墨粒子(核石墨)的部分面或整个面包覆碳(非晶质碳)或石墨质碳而得到的材料。以下对优选的复层结构碳材的物性及构成进行叙述。

[0039] • 复层结构碳材的主要物性

[0040] (1) (由 DBP 吸油量算出的空隙率)/(由振实密度算出的空隙率)

[0041] 需要说明的是,在本说明书中,有时将(由 DBP 吸油量算出的空隙率)/(由振实密度算出的空隙率)简称为空隙比。

[0042] 本发明中所说的空隙比与来源于凝聚粒子、该粒子表面的表面含氧率、及原本的粒子形状的粒子间空隙有关,是用于表征本发明性能的指标之一。

[0043] 更具体来说,所述空隙比是由 DBP 吸油量规定的空隙量与由振实密度规定的空隙量之比。所述由 DBP 吸油量规定的空隙率,凝聚粒子的内部也作为空隙被加进来,成为难以表征来源于官能团等的负极表面每单位接点面积的接触电阻或接触面积的电阻的指标,作为糊剂涂布性的指标,具有重要的意义。

[0044] 与此相对,振实密度也受到凝聚粒子内部空隙的影响,由于粒子直接接触、振动,每单位接触面积的接触电阻或接触面积的影响显著表现出来,是容易受到微小粒子的存在或官能团的影响的指标,是对循环特性的影响更大的指标。

[0045] 因此,上述比值(空隙比)成为明显表示除去粒子形状的因素以外的接触电阻、即由微小粒子带来的接触面积增加或来源于官能团的每单位面积的接触电阻增加的影响的指标。

[0046] 更具体来说,由 DBP 吸油量算出的空隙率小者通常其糊剂的涂布性也良好,而对于循环特性而言,通常是由振实密度算出的空隙率越大其循环特性越良好,因此,为了表示它们之间的关系,优选空隙率比这样的指标,一般来说,其比值小者,可以进一步发挥本发明的效果。

[0047] 因此,本发明中的空隙比可以由下述式 1 算出。

[0048] 式 1

[0049] (空隙比) = (由 DBP 吸油量算出的空隙率)/(由振实密度算出的空隙率)

[0050] 空隙比通常低于 1.01, 优选为 0.98 以下, 更优选为 0.97 以下, 进一步优选为 0.96 以下。另外, 通常优选为 0.90 以上, 更优选为 0.91 以上, 进一步优选为 0.92 以上。

[0051] 通过使空隙比低于 1.01,可以使复层结构碳材中的微凝聚粒子减少,从而在对复层结构碳材进行极板化时可以提高填充性,并且可以增加涂布密度,提高循环特性。需要说明的是,空隙比为 1.01 以上时,表示未破碎的凝聚粒子大量存在,不显示本发明的效果。另外,如果空隙比过小,则在处理时需要大量的能量,可能因能量浪费而带来环境负担、成本增加。

[0052] 在通常的负极活性物质的制作时,如果为了使 DBP 吸油量减少而实施提高粒子的球形化度的操作,则同时会显示出振实密度增加的倾向,该空隙比的值不发生变化。即,用于提高循环特性的确保接点面积与用于确保糊剂特性的 DBP 吸油量减少是相背的性能。因此,降低其比值成为用来避免折衷选择关系的必要条件。

[0053] (2)DBP 吸油量

[0054] 在考虑通常的涂布工序的情况下,由于干燥工序炉长或温度的制约,欲涂布的糊剂的含溶剂分数也存在制约。DBP(苯二甲酸二丁酯)吸油量是类似于活性物质在涂布糊剂中所占的体积的指标,该指标越大,活性物质在糊剂中所占有的空间体积越增大。

[0055] 上述制约中,即采用恒定的含溶剂分数进行考察的情况下,DBP 吸油量大时,在糊剂内的粒子无法顺利地流动,因此,产生粘度上升或膨胀行为,从而在涂布面上产生条纹(スジ引き)或无法涂布。因此,对于糊剂性状而言,DBP 吸油量的降低是重要的项目之一。

[0056] 因此,DBP 吸油量通常优选为 75ml/100g 以下,更优选为 65ml/100g 以下,进一步优选为 60ml/100g 以下,特别优选为 57ml/100g 以下。另外,通常优选为 30ml/100g 以上,更优选为 40ml/100g 以上,进一步优选为 45ml/100g 以上。

[0057] 另外,如果 DBP 吸油量过大,则表示存在大量未破碎的凝聚粒子,不表现出本发明的效果。如果 DBP 吸油量过小,则可能粒子内几乎不存在微孔结构,存在反应面变少的倾向。

[0058] 另外,本发明中的 DBP 吸油量被定义为如下的值:基于 JIS K6217(2001 年)标准,投入 40g 测定材料,以滴下速度 4ml/min、转速 125rpm 实施测定,直至确认达到转矩的最大值,从测定开始到显示最大转矩之间的范围,由显示最大转矩的 70% 的转矩时的滴下油量算出的值。另外,由 DBP 吸油量算出的空隙率根据以下的式 2 算出。

[0059] 式 2

[0060] [由 DBP 吸油量算出的空隙率(%)] = (DBP 吸油量) / {DBP 吸油量 + (100 / 真密度)} × 100

[0061] 需要说明的是,本发明中的真密度由使用了丁醇的液相置换法(比重计法)测定得到的值来定义。

[0062] 由 DBP 吸油量算出的空隙率通常优选为 63% 以下,更优选为 59% 以下,进一步优选为 58% 以下,特别优选为 56% 以下。另外,通常优选为 40% 以上,更优选为 47% 以上,进一步优选为 50% 以上。由 DBP 吸油量算出的空隙率越低,粒子间越是被 DBP 充满,液体均匀地分散,浆料特性越是提高。

[0063] 需要说明的是,如果由 DBP 吸油量算出的空隙率过大,则表示在复层结构碳材料中存在大量未破碎的凝聚粒子,存在不表现出本发明效果的倾向。另外,如果由 DBP 吸油量算出的空隙率过小,则可能粒子内几乎不存在微孔结构,存在反应面变少的倾向。

[0064] (3) 振实密度

[0065] 本发明的复层结构碳材的振实密度通常优选为  $0.50\text{g}/\text{cm}^3$  以上,更优选为  $0.75\text{g}/\text{cm}^3$  以上,进一步优选为  $0.85\text{g}/\text{cm}^3$  以上,特别优选为  $0.90\text{g}/\text{cm}^3$  以上。另外,通常优选为  $1.35\text{g}/\text{cm}^3$  以下,更优选为  $1.20\text{g}/\text{cm}^3$  以下,进一步优选为  $1.10\text{g}/\text{cm}^3$  以下。

[0066] 如果振实密度过低,则在极板化时产生条纹,存在工序上成为问题的倾向。如果振实密度过高,则粒子内碳密度上升、压延性不足,存在难以形成高密度的负极片的倾向。

[0067] 振实密度可以如下定义,即,使用例如粉体密度测定器(Powder tester PT-N Hosokawa Micron 公司制造),通过筛子使碳材料落下到直径  $5\text{cm}$ 、体积容量  $100\text{cm}^3$  的圆筒状振实容器中,将容器填满之后,进行 500 次冲程长度  $18\text{mm}$  的振动,由此时的体积和试料的重量求出密度,将该密度定义为振实密度。

[0068] 式 3

[0069]  $[\text{由振实密度算出的空隙率}(\%)] = 100 - (\text{振实密度})/(\text{真密度}) \times 100$

[0070] 由振实密度算出的空隙率通常优选为 77% 以下,更优选为 66% 以下,进一步优选为 62% 以下,特别优选为 60% 以下。另外,通常优选为 42% 以上,更优选为 46% 以上,进一步优选为 51% 以上。由振实密度算出的空隙率越高,循环特性越是提高。

[0071] 如果由振实密度算出的空隙率过大,则表示存在大量未破碎的凝聚粒子,存在不表现出本发明的效果的倾向。另外,如果由振实密度算出的空隙率过小,则可能粒子内几乎不存在微孔结构,存在反应面变少的倾向。

[0072] (4) 表面含氧率

[0073] 本发明中的表面含氧率(有时简称为 O/C)可以由下述式 4 算出。

[0074] 在本发明中,O/C 值表示实施破碎处理、且依赖于周围的气氛而生成的表面含氧率。表面含氧官能团具有使粘结剂附着部位转移的效果,另外,由于在破碎处理时在粒子的断裂面产生,因此,成为使凝聚粒子破碎的重要指标。

[0075] O/C 值通常为 1.5 原子% 以上,优选为 2.0 原子% 以上,更优选为 3.0 原子% 以上,进一步优选为 4.0 原子% 以上。其上限优选为 15 原子% 以下,更优选为 10 原子% 以下,进一步优选为 7.5 原子% 以下。

[0076] 通过使表面含氧率 O/C 值为 1.5 原子% 以上,在极板化时粘结剂或增稠剂的分散性变得良好,复层结构碳材及使用该碳材的电极中的电极强度提高,可以提高循环特性及输入输出特性。

[0077] 如果表面含氧率 O/C 值过小,则不能发挥本发明的效果。另一方面,如果超过该上限值,则与电解液的反应性增加,可能导致充放电效率降低或产生的气体增加。

[0078] 式 4

[0079]  $\text{O/C 值}(\%) = \text{基于 X 射线光电子能谱法(XPS) 分析中 O1s 光谱的峰面积求出的 O 原子浓度} / \text{基于 XPS 分析中 C1s 光谱的峰面积求出的 C 原子浓度} \times 100$

[0080] 本发明中的表面含氧率可以使用 X 射线光电子能谱法(XPS) 来测定。

[0081] 表面含氧率 O/C 值如下测定:将 X 射线光电子能谱仪用作 X 射线光电子能谱法测定,将测定对象放在试料台上并使其表面平坦,以铝的  $K\alpha$  射线作为 X 射线源,通过多路传输(multiplex)测定来测定 C1s( $280 \sim 300\text{eV}$ ) 和 O1s( $525 \sim 545\text{eV}$ ) 的谱图。

[0082] 使所得到的 C1s 的峰值为  $284.3\text{eV}$  进行带电校正,求出 C1s 和 O1s 光谱的峰面积,再乘以装置的灵敏度系数,分别算出 C 和 O 的表面原子浓度。并将所得到的该 O 和 C 的原

子浓度比  $O/C$  ( $O$  原子浓度 /  $C$  原子浓度)  $\times 100$  定义为碳材的表面含氧率  $O/C$  值。

[0083] (5) 拉曼 R 值

[0084] 测定  $1580\text{cm}^{-1}$  附近的峰  $P_A$  的强度  $I_A$  和  $1360\text{cm}^{-1}$  附近的峰  $P_B$  的强度  $I_B$ , 计算出其强度比  $R$  ( $R=I_B/I_A$ ), 将其定义为复层结构碳材的拉曼 R 值。

[0085] 拉曼 R 值优选为 0.15 以上, 更优选为 0.20 以上, 进一步优选为 0.25 以上, 特别优选为 0.30 以上。另外, 通常优选为 1.0 以下, 更优选为 0.8 以下, 进一步优选为 0.7 以下。

[0086] 如果拉曼 R 值过小, 则表示破碎所产生的断裂面少, 破碎处理未充分进行, 可能无法发挥本发明的效果。另一方面, 如果拉曼 R 值过大, 则粒子表面的结晶紊乱, 与电解液的反应性增加, 存在充放电效率降低或导致产生的气体增加的倾向。

[0087] 拉曼光谱可以用拉曼能谱仪来测定。具体地, 通过使测定对象粒子自然落下到测定池内来进行试料填充, 对测定池内照射氦离子激光, 并使测定池在与该激光垂直的面内旋转来进行测定。

[0088] 氦离子激光的波长:  $514.5\text{nm}$

[0089] 试料上的激光功率:  $25\text{mW}$ ;

[0090] 分解能:  $4\text{cm}^{-1}$ ;

[0091] 测定范围:  $1100\text{cm}^{-1} \sim 1730\text{cm}^{-1}$ ;

[0092] 峰强度测定、峰半值宽度测定: 本底 (background) 处理、光滑 (smoothing) 处理 (单纯平均、卷积 5 点 (コンボリューション 5 ポイント))

[0093] (6)  $3\mu\text{m}$  以下的粒子个数比率

[0094] 复层结构碳材中  $3\mu\text{m}$  以下的粒子个数比率的测定如下进行: 使用流式粒子图像分析装置 (例如, Sysmex Industrial 公司制造的 FPIA), 使约 0.2g 试料分散在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 质量 % 水溶液 (约 50mL) 中, 以功率 60W 照射 28kHz 的超声波 1 分钟, 然后将检测范围指定为  $0.6 \sim 400\mu\text{m}$ , 在这里得到的粒子个数的分布中, 计算出  $3\mu\text{m}$  以下的粒子个数占全部粒子个数的比率。

[0095]  $3\mu\text{m}$  以下的粒子比率通常优选为 5% 以上, 更优选为 7% 以上, 进一步优选为 10% 以上。其上限优选为 40% 以下, 更优选为 30% 以下, 进一步优选为 20% 以下。

[0096] 如果  $3\mu\text{m}$  以下的粒子比率过小, 则通过破碎使接点面积增加的微小粒子的存在不足, 可能无法表现出循环特性。另一方面, 如果该值过大, 则可能导致过度粉碎, 与电解液的反应过剩, 从而可能导致首次充放电效率降低。

[0097] (7) 圆形度

[0098] 圆形度使用如下的值: 使用流式粒子图像分析装置 (例如, Sysmex Industrial 公司制造的 FPIA), 使约 0.2g 试料分散在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 质量 % 水溶液 (约 50mL) 中, 以功率 60W 照射 28kHz 的超声波 1 分钟, 然后将检测范围指定为  $0.6 \sim 400\mu\text{m}$ , 对粒径在  $1.5 \sim 40\mu\text{m}$  范围的粒子进行测定而得到的值。

[0099] 使圆形度提高的方法没有特别限定, 实施球形化处理而形成球形时, 在制成电极体时粒子间空隙的形状整齐, 因此优选。作为球形化处理的例子, 可以举出: 通过赋予剪切力、压缩力来机械地使其接近于球形的方法、利用粘合剂或粒子本身所具有的附着力对多个微粒子进行造粒的机械的或物理的处理方法等。

[0100] 圆形度通常优选为 0.80 以上, 更优选为 0.85 以上, 进一步优选为 0.88 以上。另

外,通常优选为 1 以下,更优选为 0.98 以下,进一步优选为 0.95 以下。

[0101] 如果圆形成度过小,则存在高电流密度充放电特性降低的倾向。另一方面,如果圆形成度过高,则由于形成真球状,接点面积减小,循环特性可能变差。

[0102] 需要说明的是,圆形成度用以下的式子定义,圆形成度为 1 时,为理论上的真球。圆形成度可以通过(与粒子投影形状具有相同面积的等效圆的周长)/(粒子投影形状的实际周长)算出。

[0103] (8) BET 比表面积

[0104] 使用 BET 法测定的复层结构碳材的比表面积(SA)通常优选为  $0.1\text{m}^2/\text{g}$  以上,更优选为  $0.7\text{m}^2/\text{g}$  以上,进一步优选为  $1\text{m}^2/\text{g}$  以上,特别优选为  $2.0\text{m}^2/\text{g}$  以上。另外,通常优选为  $100\text{m}^2/\text{g}$  以下,更优选为  $25\text{m}^2/\text{g}$  以下,进一步优选为  $15\text{m}^2/\text{g}$  以下,特别优选为  $10\text{m}^2/\text{g}$  以下。

[0105] 如果比表面积的值过低,则在作为负极材料使用时,反应面积明显减小,达到满充电需要更多的时间,存在难以获得优选的电池的倾向。另一方面,如果比表面积的值过高,则在作为负极材料使用时,与电解液的反应性增加,产生的气体容易变多,存在难以获得优选的电池的倾向。

[0106] 比表面积例如可使用岛津制作所制造的比表面积测定装置“GEMINI2360”、通过氮气吸附流通法以 BET6 点法进行测定。具体来说,将 1.01g 试料填充到容器中,加热到  $350^\circ\text{C}$  进行了前处理,然后冷却至液氮温度,使氮气 30%、氦气 70% 的气体饱和吸附,然后加热至室温,测量脱吸附的气体量,可以利用通常的 BET 法由所得到的结果算出。

[0107] (9) 体积基准平均粒径(平均粒径  $d_{50}$ )

[0108] 复层结构碳材的体积基准平均粒径(在本说明书,也称为平均粒径)通常优选为  $40\mu\text{m}$  以下,更优选为  $30\mu\text{m}$  以下,进一步优选为  $25\mu\text{m}$  以下,特别优选为  $20\mu\text{m}$  以下,最优选为  $15\mu\text{m}$  以下。另外,通常优选为  $1\mu\text{m}$  以上,更优选为  $3\mu\text{m}$  以上,进一步优选为  $5\mu\text{m}$  以上,特别优选为  $8\mu\text{m}$  以上。

[0109] 如果体积基准平均粒径过大,则存在阻碍高输入输出特性的倾向,而如果体积基准平均粒径过小,则导致不可逆容量的增加或 DBP 吸油量的增加,在具有涂布工序的电极化时存在容易引起产生条纹等问题的倾向。

[0110] 另外,本发明中的体积基准平均粒径如下:在作为表面活性剂的聚氧乙烯山梨糖醇酐单月桂酸酯[例如 Tween20(注册商标)]的 0.2 质量%水溶液 10mL 中,使 0.01g 碳材料悬浮,并导入到市售的激光衍射/散射式粒度分布测定装置“HORIBA 制造的 LA-920”中,以功率 60W 照射 28kHz 的超声波 1 分钟,然后测定在测定装置中的体积基准的中值粒径,将该值定义为本发明中的  $d_{50}$ 。

[0111] (10) X 射线参数

[0112] 通过利用学振法的 X 射线衍射求得的复层结构碳材的晶格面(002 面)的  $d$  值(层间距离)通常优选为  $0.340\text{nm}$  以下,更优选为  $0.337\text{nm}$  以下。 $d_{002}$  值过大表示结晶性低,有时初期不可逆容量增加。

[0113] 另一方面,由于石墨的 002 面的面间隔的理论值为  $0.335\text{nm}$ ,因此通常优选为  $0.335\text{nm}$  以上。另外,通过利用学振法的 X 射线衍射求得的碳材料的微晶尺寸( $L_c$ )通常优选为  $1.5\text{nm}$  以上,更优选为  $3.0\text{nm}$  以上。如果低于上述范围,则成为结晶性低的粒子,可能导致可逆容量减少。其下限为石墨的理论值。

[0114] (11) 灰分

[0115] 复层结构碳材中所含的灰分优选相对于复层结构碳材的总质量为 1 质量 % 以下,更优选为 0.5 质量 % 以下,特别优选为 0.1 质量 % 以下,作为其下限,优选为 1ppm 以上。

[0116] 如果超过上述范围,则有时无法忽视在充放电时与电解液的反应引起的电池性能的劣化。如果低于上述范围,则在制造时需要大量的时间及能量、以及用于防止污染的设备,有时成本升高。

[0117] (12) 微孔分布

[0118] 作为复层结构碳材,通过水银孔率计(水银压入法)求出的、由相当于直径  $0.01\mu\text{m}$  以上且  $1\mu\text{m}$  以下的粒子内的空隙、粒子表面的阶梯(step)引起的凹凸的量通常优选为  $0.01\text{mL/g}$  以上,更优选为  $0.05\text{mL/g}$  以上,进一步优选为  $0.1\text{mL/g}$  以上。另外,通常优选为  $0.6\text{mL/g}$  以下,更优选为  $0.4\text{mL/g}$  以下,进一步优选为  $0.3\text{mL/g}$  以下。

[0119] 如果凹凸的量过多,则在极板化时有时需要大量的粘结剂。如果凹凸的量过少,则存在高电流密度充放电特性降低、且充放电时不能获得电极的膨胀收缩的缓和效果的倾向。

[0120] 另外,总微孔容积通常优选为  $0.1\text{mL/g}$  以上,更优选为  $0.2\text{mL/g}$  以上,进一步优选为  $0.25\text{mL/g}$  以上。另外,通常优选为  $10\text{mL/g}$  以下,更优选为  $5\text{mL/g}$  以下,进一步优选为  $2\text{mL/g}$  以下。如果总微孔容积过大,则在极板化时存在需要大量粘结剂的倾向。如果总微孔容积过少,则在极板化时存在不能获得增稠剂或粘结剂的分散效果的倾向。

[0121] 另外,平均微孔径通常优选为  $0.03\mu\text{m}$  以上,更优选为  $0.05\mu\text{m}$  以上,进一步优选为  $0.1\mu\text{m}$  以上,特别优选为  $0.5\mu\text{m}$  以上。另外,通常优选为  $80\mu\text{m}$  以下,更优选为  $50\mu\text{m}$  以下,进一步优选为  $20\mu\text{m}$  以下。如果平均微孔径过大,则存在需要大量粘结剂的倾向,另外,如果平均微孔径过小,则存在高电流密度充放电特性降低的倾向。

[0122] 作为用作水银孔率计的装置,使用的是水银孔率计(Auto Pore9520: Micromeritics 公司制造)。称量试料(负极材料)使其达到  $0.2\text{g}$  左右的值,封入到粉末用容器中,在室温、真空下( $50\mu\text{mHg}$  以下)进行 10 分钟的脱气,实施前处理。

[0123] 接着,减压到  $4\text{psia}$ (约  $28\text{kPa}$ )并导入水银,从  $4\text{psia}$ (约  $28\text{kPa}$ )阶段状地升压至  $40000\text{psia}$ (约  $280\text{MPa}$ ),然后降压至  $25\text{psia}$ (约  $170\text{kPa}$ )。升压时的阶段数为 80 阶段以上,在各阶段中,在 10 秒钟的平衡时间后,测定水银压入量。

[0124] 使用 Washburn 式、由上述获得的水银压入曲线计算出微孔分布。需要说明的是,计算中使用的水银的表面张力( $\gamma$ )为  $485\text{dyne/cm}$ 、接触角( $\psi$ )为  $140^\circ$ 。平均微孔径使用的是累积微孔体积达到 50% 时的微孔径。

[0125] (13) 真密度

[0126] 复层结构碳材的真密度通常优选为  $1.9\text{g/cm}^3$  以上,更优选为  $2\text{g/cm}^3$  以上,进一步优选为  $2.1\text{g/cm}^3$  以上,特别优选为  $2.2\text{g/cm}^3$ ,作为其上限,优选为  $2.26\text{g/cm}^3$  以下。上限为石墨的理论值。如果低于上述范围,则碳的结晶性过低,有时初期不可逆容量增大。

[0127] (14) 长径比

[0128] 复层结构碳材在粉末状态的长径比理论上为 1 以上,优选为 1.1 以上,更优选为 1.2 以上。另外,通常优选为 10 以下,更优选为 8 以下,进一步优选为 5 以下。如果长径比过大,则在极板化时产生条纹、不能得到均匀的涂布面,存在高电流密度充放电特性降低的

倾向。

[0129] 将进行 3 维观察时碳材料粒子的最长径作为 A、将与其正交的最短径作为 B 时,用 A/B 来表示长径比。碳粒子的观察利用能够进行放大观察的扫描型电子显微镜来进行。

[0130] 选择固定在厚度 50 微米以下的金属端面的任意 50 个复层碳质粒子,使固定有试料的载物台旋转、倾斜,对上述复层碳质粒子分别测定 A、B,求出 A/B 的平均值。

[0131] • 复层结构碳材的制造方法

[0132] <非水电解质二次电池负极用复层结构碳材的制造方法>

[0133] 非水电解质二次电池负极用复层结构碳材的制造方法没有特别限制。需要说明的是,在<非水电解质二次电池负极用复层结构碳材的制造方法>栏中,将实施破碎处理之前的原料区分为复层结构碳材料、将实施了破碎处理后的原料区分为复层结构碳材。

[0134] 以下,对于非水电解质二次电池负极用复层结构碳材及复层结构碳材料的制造方法进行具体描述。

[0135] 作为复层结构碳材料的制造方法,优选基于例如日本专利第 3534391 号公报等中记载的制造方法。

[0136] 作为用作制成复层结构碳材料的核石墨的原料的石墨粒子,更加优选通过对人造石墨赋予力学能量处理而制造的球形化石墨粒子,所述人造石墨是在根据需要加入 SiC、铁、硼等石墨化催化剂对例如鳞片状、鳞状、板状及块状的天然产出的石墨、以及石油焦、煤沥青焦炭、煤针状焦及中间相沥青等加热到 2500℃ 以上而制造的。

[0137] 需要说明的是,所谓力学能量处理是指,使用例如具有在箱内部设置了多个叶片的转子的装置,并通过使该转子高速旋转来对导入到其内部的上述天然石墨或人造石墨反复赋予冲击压缩、摩擦或剪切力等机械作用。

[0138] 可以通过赋予该力学能量处理来制造作为原料的球形化石墨粒子。具体来说,通过赋予力学能量处理,可以制造扁平的石墨粒子折曲或鼓起后以取倒角的形式进行球形化,同时在粒子表面形成了微细的裂纹、缺损或结构缺陷等的球形化石墨粒子。

[0139] 可以通过对上述制造的石墨粒子(核石墨)包覆碳(也称为非晶质碳)或石墨质碳来制造复层结构碳材料。从获得糊剂特性的提高及被认为起因于微小粒子产生的循环特性的协同提高效果方面考虑,优选碳(非晶质碳)包覆核石墨而得到的复层结构碳材料。

[0140] 具体来说,作为上述包覆石墨粒子的碳(非晶质碳)或石墨质碳,可以举出例如:石油系或煤系的焦油或沥青、聚乙烯醇、聚丙烯腈、酚醛树脂及纤维素等树脂。

[0141] 进行石墨粒子与非晶质碳的复合化(包覆)的情况下,可以采用如下方法:直接使用用于获得非晶质碳的碳前体,将碳前体和石墨粒子粉体的混合物进行加热处理来得到复合粉体的方法;预先制作将上述碳前体部分碳化后的非晶质碳粉体,并与石墨粒子粉体混合,再进行加热处理而复合化的方法;或者预先制作上述的非晶质碳粉体,将石墨粒子粉体、非晶质碳粉体和碳前体混合,再进行加热处理而复合化的方法等。需要说明的是,在后两者的预先准备非晶质碳粉体的方法中,优选使用平均粒径为石墨粒子的平均粒径的十分之一以下的非晶质碳。

[0142] 另外,还可以采用通过对预先制作的非晶质碳和石墨粒子施加粉碎等力学能量,由此形成其中一种材料进入到另一种材料中的结构、或其中一种材料静电附着到另一种材料上的结构的方法。

[0143] 优选得到石墨粒子和碳前体混合而成的材料,或者对石墨粒子和非晶质碳的混合物与碳前体进行混合而成的材料进行加热,得到中间物质,然后进行炭化烧成、粉碎,由此得到最终使非晶质碳或石墨质碳与石墨粒子复合化而形成的复层结构碳材料。

[0144] 更具体地,本发明中的用于获得复层结构碳材的制造工序可分为以下 4 个工序。

[0145] 第 1 工序:将石墨粒子及非晶质碳的碳前体、以及根据需要使用的溶剂用各种市售的混合机或混炼机等进行混合,得到混合物。

[0146] 第 2 工序:对混合物进行加热,除去溶剂及由碳前体产生的挥发成分,得到中间物质。此时,根据需要,可以一边对上述混合物进行搅拌一边进行。另外,即使残留有挥发成分,也可以在之后的第 3 工序中除去,因此没有问题。

[0147] 第 3 工序:在氮气、二氧化碳、氩气、由上述混合物或中间物产生的气体氛围等气体氛围中,将上述混合物或中间物质加热到 400℃ 以上且 3200℃ 以下,得到复层结构碳材料。

[0148] 此时,当烧成温度为 2300℃ 以上时,形成石墨质碳复合碳材料,在低于 2300℃ 进行烧成时,则形成非晶质碳复合碳材料。

[0149] 第 4 工序:将上述复层结构碳材料破碎,并根据需要进行粉碎、分级处理等粉体加工。在本发明中,通过对复层结构碳材料实施下述所示的特定破碎处理,可以更有效地发挥本发明的效果。

[0150] 上述工序中,可根据情况省略第 2 工序。另外,也可以在第 3 工序之前实施第 4 工序,此时,可以根据需要在第 3 工序之后再度实施粉碎、分级处理、破碎处理来得到复层结构碳材。

[0151] 作为用于第 3 工序的原料热处理的装置,没有特别限制,可以举出例如:梭式炉、隧道炉、里德哈默多室电极连续烧成炉、回转炉或高压釜等反应槽、焦炉(coker)(制造焦炭的热处理槽)、塔姆炉或阿切孙电炉。另外,作为加热方式,可以举出例如:高频感应加热炉、直接式电阻加热、间接式电阻加热、直接燃烧加热或辐射热加热等。在处理时,可以根据需要进行搅拌。

[0152] 另外,作为第 3 工序的加热处理条件,其温度下限根据碳前体的种类、其热经历而稍有不同,对于非晶质碳复合碳材料而言,通常优选为 700℃ 以上,更优选为 800℃ 以上,进一步优选为 900℃ 以上。另一方面,其上限温度可以提高到基本上不具有超过石墨粒子核的晶体结构的结构秩序的温度。

[0153] 因此,作为热处理的上限温度,优选低于 2300℃,更优选为 2000℃ 以下,进一步优选为 1500℃ 以下,特别优选为 1350℃ 以下,最优选为 1200℃ 以下。

[0154] 对于石墨质碳复合碳材料而言,通常优选为 2300℃ 以上,更优选为 2500℃ 以上,进一步优选为 2700℃ 以上,特别优选为 2800℃ 以上。另一方面,其上限温度只要为碳升华不成为问题的范围即可,作为热处理的上限温度,优选为 3200℃ 以下,更优选为 3100℃ 以下。

[0155] 另外,可以在比较低的温度区域进行了热处理之后,升温到给定的温度。需要说明的是,本工序中使用的反应器可以是间歇式的、也可以是连续式的,另外,可以是一台、也可以是多台。

[0156] 能够在第 3 工序中使用的炉只要满足上述要件即可,没有特别限制,可优选列举

下面的装置。

[0157] 用于第 4 工序的粉碎的装置没有特别限制,作为粗粉碎机,可以举出例如剪切式磨、颚式破碎机、冲击式压碎机或锥形压碎机等。作为中间粉碎机,可以举出例如辊式压碎机或锤式粉碎机等,作为微粉碎机,可以举出例如振动磨、销棒粉碎机、搅拌磨或喷射磨等。

[0158] 作为用于分级处理的装置,没有特别限制,在进行干式筛分的情况下,可以举出例如旋转式筛、摇动式筛、转动式筛或振动式筛等。在干式气流式分级的情况下,可以举出例如重力式分级机、惯性力式分级机或离心力式分级机(例如,分粒器、旋风分离器)等。另外,湿式筛分可以使用例如机械式湿式分级机、水力分级机、沉降分级机或离心式湿式分级机等。

[0159] • 破碎处理

[0160] 对于破碎处理,以下列举出代表性的方法,但本发明的复层结构碳材并不限定于用本说明书中记载的破碎处理而得到的材料。

[0161] 所述破碎处理是对复层结构碳材的表面进行切削使其平滑化、并赋予剪切(磨碎)力的处理方法。在本发明的制造方法中,能够通过破碎处理将仅残存在复层结构碳材料中的微凝聚粒子的键合切断,对复层结构碳材料的表面赋予含氧官能团。

[0162] 作为破碎处理,更具体来说,优选在处理时极力使含氧物质存在于复层结构碳材料的周围,并赋予一定功率的能量一定时间,而不用极力赋予冲击力的方法,使得不会导致起因于比表面积增加的不可逆容量的增加,所述比表面积增加由复层结构碳材料的损坏而引起。需要说明的是,破碎处理通常是指在涡轮磨机、销棒粉碎机等微粉碎处理后进行的处理,但也可以省略这些处理。

[0163] 具体来说,每单位重量复层结构碳材料的功率为 50W/kg 以上、优选为 100W/kg 以上、更优选为 200W/kg 以上、进一步优选为 400W/kg 以上,并且为 3000W/kg 以下、优选为 2000W/kg 以下、更优选为 1000W/kg 以下。

[0164] 通过使每单位重量复层结构碳材料的功率为 50W/kg 以上且 3000W/kg 以下,可以增加复层结构碳材料表面的含氧官能团量、减少残存在复层结构碳材中的微凝聚粒子。由此,即使在减少粘结剂的量的情况下,也可以提高极板强度从而提高输入输出特性,同时还可以均匀地涂布在电极上,提高循环特性。

[0165] 如果功率过大,则不仅会产生凝聚粒子的破碎,而且还产生复层结构碳材料的粉碎,因此,存在引起因比表面积增大导致的首次充放电效率的降低、循环特性的降低的倾向。另外,如果功率过小,则破碎处理未能充分进行,仅复层结构碳材料的粒子彼此接触,存在难以获得循环特性提高的效果的倾向。

[0166] 需要说明的是,复层结构碳材料的功率的计算如下进行:取处理运转时的功率(W)与未加入复层结构碳材料进行空转时的功率(W)之差,再将该差值除以处理重量(kg),将得到的值作为对破碎处理赋予的功率(W/kg)。

[0167] 赋予上述功率的时间通常优选为 0.5 分钟以上、更优选为 1 分钟以上、进一步优选为 3 分钟以上、特别优选为 5 分钟以上、最优选为 10 分钟以上,且通常优选为 120 分钟以下、更优选为 60 分钟以下、进一步优选为 50 分钟以下。

[0168] 如果处理时间过长,则会消耗过量的能量,在环境负担及成本方面存在产生损失的倾向,而如果处理时间过短,则破碎处理未充分进行,仅复层结构碳材的粒子彼此接触,

存在难以获得循环特性提高的效果的倾向。

[0169] 另外,将功率与处理时间相乘,进而将其单位换算成 J/g,将得到的值作为对 1g 复层结构碳材料赋予的能量,此时,通常优选为 50J/g 以上,更优选为 100J/g 以上,进一步优选为 200J/g 以上。其上限优选为 40000J/g 以下,更优选为 10000J/g 以下,进一步优选为 5000J/g 以下,特别优选为 3000J/g 以下,最优选为 1500J/g 以下。

[0170] 如果对复层结构碳材料赋予的能量过小,则破碎处理不充分,存在难以获得循环特性提高的效果的倾向,如果对复层结构碳材料赋予的能量过大,则会消耗过量的能量,在环境负担及成本方面存在产生损失的倾向。

[0171] 作为所使用的装置的构造,只要是复层结构碳材料夹在粉碎介质彼此之间或夹在粉碎介质与装置的外壁之间并将其磨碎的装置,就可以在本发明中使用。

[0172] 通常、优选使用剪切作用或冲击作用小但压缩和磨碎作用大的装置。具体可列举例如:组合了乳钵和粉碎介质的装置、振动式球磨、机械熔融系统(hosokawamicron 公司制造)、混合系统(奈良机械株式会社制造)、球磨、Faculty(精细分离设备,hosokawamicron 公司制造)或 COMPOSI(日本焦炭株式会社制造)等。

[0173] 其中,优选具有被固定在装置内部的金属的棒状部位、及与该金属棒状的外侧保持一定的间隙旋转的圆筒状的部位、并在旋转的作用下在金属棒与圆筒之间挟持复层结构碳材料并将其磨碎的装置。

[0174] 使用这样的装置的理由在于,这样的装置的剪切作用及冲击作用小、压缩作用及磨碎作用大,可以优选使用粒子的滞留时间比较长的装置。

[0175] 需要说明的是,有时根据所使用的装置来设定上述间隙。此时,通常优选为 1mm 以上,更优选为 2mm 以上,进一步优选为 3mm 以上,特别优选为 5mm 以上。另外,通常优选为 20mm 以下,更优选为 15mm 以下,进一步优选为 10mm 以下。

[0176] 如果间隙的数值过小,则接受能量的粒子数减少,对粒子而言磨碎的效果有变小的倾向,如果该数值过大,则内部构件(inner piece)与转子的间隔变大,存在难以实施剪切、磨碎效果变小的倾向。

[0177] 另外,圆周速度通常优选为 100m/s 以上、更优选为 500m/s 以上、进一步优选为 1000m/s 以上,另外,通常优选为 3000m/s 以下、更优选为 2000m/s 以下。

[0178] 如果圆周速度过小,则因粉碎介质彼此或粉碎介质与装置外壁摩擦而产生的磨碎作用存在变小的倾向,而如果圆周速度过大,则装置的冲击力变强,存在引起粉碎而不是破碎的倾向。

[0179] 由该处理的特征可知,并不是在复层结构碳材料的内部产生官能团,复层结构碳材料表面的碳质与复层结构碳材料周边的液体或气体的状况是重要因素。

[0180] 作为进行处理时复层结构碳材料的周边环境,只要可以在复层结构碳材料破碎时对表面赋予官能团,则没有特别限定,但优选在氧气氛中,具体来说,更优选含有氧原子的液体或气体。

[0181] 作为氧的含有浓度,通常优选为 0.1mol% 以上、更优选为 1mol% 以上、进一步优选为 5mol% 以上、特别优选为 20mol% 以上,其上限优选为 80mol% 以下、更优选为 50mol% 以下、进一步优选为 40mol% 以下。

[0182] 如果所赋予的氧分压过小,则官能团赋予不充分,存在难以获得循环特性提高的

效果的倾向,而如果所赋予的氧分压过大,则存在爆炸等危险,存在产生安全运转上的问题的倾向。

[0183] 另外,除了上述以外,还可以优选使用甲醇、乙醇或异丙醇为代表的一元醇、乙二醇或丙二醇为代表的多元醇、醚化合物或酯化合物等。另外,气体还可以使用臭氧、一氧化碳、SO<sub>x</sub> 及 NO<sub>x</sub> 等。

[0184] 例如,通过对复层结构碳材料实施上述这样的特定的破碎处理,可以制造出具有满足以下的 (a) 及 (b) 的特征的非水电解质二次电池负极用复层结构碳材。

[0185] (a) (由 DBP 吸油量算出的空隙率)/(由振实密度算出的空隙率) < 1.01

[0186] (b) 由 X 射线光电子能谱法求出的表面含氧率 (O/C) 为 1.5 原子% 以上

[0187] <副材料>

[0188] 在本发明的锂离子二次电池的复层结构碳材中,除了上述复层结构碳材以外,通过进一步含有一种以上碳质的物性与上述复层结构碳材不同的碳质物质(碳质材料),能够进一步谋求电池性能的提高。

[0189] 这里所说的“碳质的物性”表示的是 X 射线衍射参数、中值粒径、长径比、BET 比表面积、取向比、拉曼 R 值、振实密度、真密度、微孔分布、圆形成度、灰分量中的一种以上特性。

[0190] 另外,作为优选的实施方式,可以举出体积基准粒度分布以中值粒径为中心时左右不对称、含有 2 种以上拉曼 R 值不同的碳材料、X 射线参数不同等。

[0191] 作为其效果的一个例子,可以举出通过含有天然石墨或人造石墨等石墨、乙炔黑等炭黑、或针状焦等无定形碳等碳材料作为副材料来降低电阻等。上述物质可单独使用一种,也可以以任意的组合和比例组合使用 2 种以上。

[0192] 作为副材料添加的情况下,副材料在复层结构碳材中的含量通常优选为 0.1 质量% 以上、更优选为 0.5 质量% 以上、进一步优选为 0.6 质量% 以上,且通常优选为 80 质量% 以下、更优选为 50 质量% 以下、进一步优选为 40 质量% 以下、特别优选为 30 质量% 以下。如果低于上述范围,则存在难以获得导电性提高的效果的倾向。如果超过上述范围,则导致初期不可逆容量增大,不优选。

[0193] <非水电解质二次电池用负极>

[0194] 本发明的非水电解质二次电池用负极(以下,也适当称为“电极片”)具有:集电体、以及形成在集电体上的包含复层结构碳材的活性物质层,并优选含有粘结剂组合物。另外,还可以根据需要优选使用增稠剂。

[0195] 作为涂布浆料的集电体,可以使用以往公知的集电体。具体来说,可以举出压延铜箔、电解铜箔、不锈钢箔等金属薄膜。集电体的厚度通常优选为 4 μm 以上、更优选为 6 μm 以上,且通常优选为 30 μm 以下、更优选为 20 μm 以下。

[0196] 将浆料涂布在集电体上之后,通常优选在 60℃ 以上、更优选在 80℃ 以上、且通常优选在 200℃ 以下、更优选在 195℃ 以下的温度下用干燥空气或者在非活性气氛中进行干燥,形成活性物质层。

[0197] 涂布浆料并干燥而得到的活性物质层的厚度通常优选为 5 μm 以上、更优选为 20 μm 以上、进一步优选为 30 μm 以上,并且通常优选为 200 μm 以下、更优选为 100 μm 以下、进一步优选为 75 μm 以下。如果活性物质层过薄,则从与活性物质的粒径的均衡性来看,缺乏作为负极的实用性,而如果活性物质层过厚,则难以获得在高密度的电流值下充分

地吸留、放出 Li 的功能。

[0198] 活性物质层中的复层结构碳材的密度根据用途而不同,在车载用途及机动工具用途等重视输入输出特性的用途中,通常优选为  $1.10\text{g}/\text{cm}^3$  以上、更优选为  $1.20\text{g}/\text{cm}^3$  以上、进一步优选为  $1.25\text{g}/\text{cm}^3$  以上,且通常优选为  $1.55\text{g}/\text{cm}^3$  以下、更优选为  $1.50\text{g}/\text{cm}^3$  以下、进一步优选为  $1.45\text{g}/\text{cm}^3$  以下。

[0199] 如果密度过低,则存在粒子之间的接触电阻增大的倾向,而如果密度过高,则存在速率特性降低的倾向。在手机、个人电脑这样的便携设备用途等重视容量的用途中,通常优选为  $1.45\text{g}/\text{cm}^3$  以上、更优选为  $1.55\text{g}/\text{cm}^3$  以上、进一步优选为  $1.65\text{g}/\text{cm}^3$  以上、特别优选为  $1.70\text{g}/\text{cm}^3$  以上,且优选为  $1.9\text{g}/\text{cm}^3$  以下。如果密度过低,则每单位体积的电池容量未必充分,而如果密度过高,则存在速率特性降低的倾向。

[0200] 以下,列举使用了本发明的碳材的非水电解质二次电池所涉及的构件的详细情况,但能够使用的材料或制作方法等并不限定于以下的具体例子。

[0201] <非水电解质二次电池>

[0202] 本发明的非水电解质二次电池、特别是锂离子二次电池的基本构成与以往公知的锂离子二次电池相同,作为使用了本发明的非水电解质二次电池负极用碳材的负极以外的构件,通常具备能够吸留、放出锂离子的正极及电解质等。

[0203] <正极>

[0204] 正极是在集电体上形成了含有正极活性物质及粘合剂的正极活性物质层而得到的。

[0205] • 正极活性物质

[0206] 以下,对于正极中所使用的正极活性物质(锂过渡金属类化合物)进行阐述。

[0207] • 锂过渡金属类化合物

[0208] 所谓锂过渡金属类化合物,是具有能够脱离、插入 Li 离子的结构的化合物,可以举出例如硫化物、磷酸盐化合物或锂过渡金属复合氧化物等。

[0209] 作为硫化物,可以举出例如:  $\text{TiS}_2$  或  $\text{MoS}_2$  等具有二维层状结构的化合物、或通式  $\text{Me}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$  (Me 是以 Pb、Ag、Cu 为代表的各种过渡金属) 表示的具有牢固的三维骨架结构的 Chevrel 相化合物(シユブレール化合物)等。

[0210] 作为磷酸盐化合物,可以举出例如属于橄榄石结构的磷酸盐化合物,其通常以  $\text{LiMePO}_4$  (Me 为至少一种以上过渡金属) 表示。具体可举出例如  $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{LiNiPO}_4$  或  $\text{LiMnPO}_4$  等。

[0211] 作为锂过渡金属复合氧化物,可以举出例如:属于能够进行三维扩散的尖晶石结构的锂过渡金属复合氧化物、或者属于能够进行锂离子的二维扩散的层状结构的锂过渡金属复合氧化物。

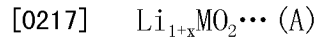
[0212] 具有尖晶石结构的锂过渡金属复合氧化物通常以  $\text{LiMe}_2\text{O}_4$  (Me 为至少一种以上过渡金属) 表示。具体可举出例如  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoMnO}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  或  $\text{LiCoVO}_4$  等。

[0213] 具有层状结构的锂过渡金属复合氧化物通常以  $\text{LiMeO}_2$  (Me 为至少一种以上过渡金属) 表示。具体可举出例如  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$  或  $\text{LiMnO}_2$  等。

[0214] • 组成

[0215] 另外,含有锂的过渡金属化合物可举出例如下述组成式(A)或(B)表示的锂过渡金属类化合物。

[0216] 1) 为下述组成式(A)表示的锂过渡金属类化合物的情况

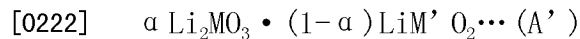


[0218] 其中, x 通常为 0 以上且 0.5 以下。M 是由 Ni 及 Mn 构成的元素、或者是由 Ni、Mn 及 Co 构成的元素, Mn/Ni 摩尔比通常为 0.1 以上且 5 以下。Ni/M 摩尔比通常为 0 以上且 0.5 以下。Co/M 摩尔比通常优选为 0 以上且 0.5 以下。需要说明的是,用 x 表示的 Li 的过量部分也有置换到过渡金属位点 M 上的情况。

[0219] 需要说明的是,在上述组成式(A)中,为了方便起见,氧量的原子比记载为 2,但也可以多少具有非化学计量性。另外,上述组成式中的 x 是在锂过渡金属类化合物的制造阶段的加料组成。通常,出现在市场中的电池在组装电池之后进行了时效处理。因此,伴随着充放电,正极的 Li 量有可能会缺损。在该情况下,在组成分析上,有时放电至 3V 时的 x 测定为 -0.65 以上且 1 以下。

[0220] 另外,为了提高正极活性物质的结晶性而在含氧气体气氛中进行高温烧成而成的烧成后的锂过渡金属类化合物的电池特性优异。

[0221] 此外,由组成式(A)表示的锂过渡金属类化合物可以是如下述通式(A')那样的被称为 213 层的与  $\text{Li}_2\text{MO}_3$  形成的固溶体。



[0223] 通式中,  $\alpha$  是满足  $0 < \alpha < 1$  的数。

[0224] M 是平均氧化数为  $4^+$  的至少一种金属元素,具体来说,是选自 Mn、Zr、Ti、Ru、Re 及 Pt 中的至少一种金属元素。

[0225] M' 是平均氧化数为  $3^+$  的至少一种金属元素,优选为选自 V、Mn、Fe、Co 及 Ni 中的至少一种金属元素,更优选为选自 Mn、Co 及 Ni 中的至少一种金属元素。

[0226] 2) 为下述通式(B)表示的锂过渡金属类化合物的情况。



[0228] 其中, M 是由选自 Ni、Cr、Fe、Co、Cu、Zr、Al 及 Mg 中的过渡金属中的至少一种构成的元素。

[0229] b 的值通常优选为 0.4 以上且 0.6 以下。如果 b 的值为该范围,则每单位重量锂过渡金属类化合物的能量密度高。

[0230] 另外, a 的值通常优选为 0 以上且 0.3 以下。另外,上述组成式中的 a 是在锂过渡金属类化合物的制造阶段的加料组成。通常,出现在市场中的电池在组装电池之后进行了时效处理。因此,伴随着充放电,正极的 Li 量有可能会缺损。在该情况下,在组成分析上,有时放电至 3V 时的 a 测定为 -0.65 以上且 1 以下。如果 a 的值为该范围,则不会明显损害每单位重量的锂过渡金属类化合物的能量密度,并且可以得到良好的负载特性。

[0231] 此外,  $\delta$  的值通常优选为  $\pm 0.5$  的范围。如果  $\delta$  的值为该范围,则作为晶体结构的稳定性高,具有使用该锂过渡金属类化合物制作的电极的电池的循环特性及高温保存性良好。

[0232] 这里,对于作为锂过渡金属类化合物的组成的锂镍锰系复合氧化物中的锂组成的化学意义,在以下进行更详细的说明。为了求出上述锂过渡金属类化合物的组成式中的 a、

b,可以通过利用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)对各过渡金属和锂进行分析、并求出Li/Ni/Mn之比来计算。

[0233] 从结构的观点考虑,可认为与a有关的锂置换并同样进入到过渡金属位点。在此,通过与a有关的锂,根据电荷中性的原理,M及锰的平均价数变得大于3.5价。

[0234] 另外,上述锂过渡金属类化合物也可以被氟置换,标记为 $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-x}\text{F}_{2x}$ 。

[0235] 作为上述组成的锂过渡金属类化合物的具体例子,可以举出例如: $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ 及 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 等。这些锂过渡金属类化合物可以单独使用一种,也可以混合两种以上使用。

[0236] 另外,锂过渡金属类化合物也可以导入异种元素。作为异种元素,可以从B、Na、Mg、Al、K、Ca、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Sr、Y、Zr、Nb、Ru、Rh、Pd、Ag、In、Sb、Te、Ba、Ta、Mo、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Pb、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Bi、N、F、S、Cl、Br、I、As、Ge、P、Pb、Sb、Si及Sn中选择任意一种以上。

[0237] 上述异种元素可以进入到锂过渡金属类化合物的晶体结构内,或者也可以以单质或化合物的形式不均匀地存在于其粒子表面及晶粒边界等,而不进入到锂过渡金属类化合物的晶体结构内。

[0238] <锂二次电池用正极>

[0239] 锂二次电池用正极是在集电体上形成上述含有锂二次电池正极材料用锂过渡金属类化合物粉体及粘结剂的正极活性物质层而得到的。

[0240] 正极活性物质层通常是这样制作的:对正极材料、粘结剂以及根据需要使用的导电材料和增稠剂等,进行干式混合使之成为片状,将其压粘在正极集电体上;或者将这些材料溶解或分散在液体介质中使之成为浆料状,再将其涂布在正极集电体上并进行干燥。

[0241] 作为正极集电体的材质,通常可以使用铝、不锈钢、镀镍、钛、钽等金属材料,或者碳布、复写纸等碳材料。此外,作为其形状,在金属材料的情况下可以列举出金属箔、金属圆柱、金属线圈、金属板、金属薄膜、膨胀金属、冲孔金属、发泡金属等,在碳材料的情况下,可以列举出碳板、碳薄膜、碳圆柱等。需要说明的是,薄膜可以适当地形成为网状。

[0242] 使用薄膜作为正极集电体的情况下,其厚度是任意的,但通常优选为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $100\text{mm}$ 以下的范围。如果比上述范围薄,则作为集电体所需的强度可能不够,另一方面,如果比上述范围厚,则可能有损操作性。

[0243] 作为在正极活性物质层的制造中使用的粘结剂,没有特殊限制,在采用涂布法时,只要是对电极制造时所使用的液体介质稳定的材料即可,作为具体例子,可以列举出:聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚甲基丙烯酸甲酯、芳香族聚酰胺、纤维素、硝基纤维素等树脂类高分子;SBR(丁苯橡胶)、NBR(丙烯腈-丁二烯橡胶)、氟橡胶、异戊二烯橡胶、丁二烯橡胶、乙烯-丙烯橡胶等橡胶状高分子;苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物及其加氢物;EPDM(乙烯-丙烯-二烯烃三元共聚物)、苯乙烯-乙烯-丁二烯-乙烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物及其加氢物等热塑性弹性体状高分子;间规立构1,2聚丁二烯、聚乙酸乙烯酯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物等软质树脂状高分子;聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、氟化聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯-乙烯共聚物等氟类高分子;碱金属离子(特别是锂离子)等具有离子传导性的高分子组合物等。需要说明的是,这些物

质可以单独使用一种,也可以以任意的组合和比例组合使用 2 种以上。

[0244] 正极活性物质层中粘结剂的比例通常优选为 0.1 质量%以上且 80 质量%以下。如果粘结剂的比例过低,则无法充分保持正极活性物质,正极的机械强度不够,存在循环特性等电池性能恶化的可能性,另一方面,如果粘结剂的比例过高,则可能引起电池容量、导电性降低。

[0245] 为了提高导电性,正极活性物质层中通常含有导电材料。对于其种类没有特殊限制,作为具体例子,可以列举出:铜、镍等金属材料;天然石墨、人造石墨等石墨;乙炔黑等炭黑;针状焦等无定形碳等碳材料等。需要说明的是,这些物质可以单独使用一种,也可以以任意的组合和比率组合使用 2 种以上。正极活性物质层中导电材料的比例通常优选为 0.01 质量%以上且 50 质量%以下。如果导电材料的比例过低,则有时导电性不充分;相反,如果导电材料的比例过高,则有时电池容量降低。

[0246] 作为用于形成浆料的液体介质,只要是能够溶解或分散作为正极材料的锂过渡金属类化合物粉体、粘结剂、以及根据需要使用到的导电材料和增稠剂的溶剂即可,对其种类没有特别限制,可以使用水系溶剂和有机系溶剂中的任一种。

[0247] 作为水系溶剂的例子,可列举水、醇等;作为有机系溶剂,可列举 N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、甲乙酮、环己酮、乙酸甲酯、丙烯酸甲酯、二乙基三胺、N,N-二甲基氨基丙胺、氧化乙烯、四氢呋喃(THF)、甲苯、丙酮、二甲醚、二甲基乙酰胺、六甲基磷酰胺、二甲亚砷、苯、二甲苯、喹啉、吡啶、甲基萘、己烷等。特别是在使用水系溶剂时,同时加入增稠剂和分散剂,并使用 SBR 等的胶乳进行浆料化。需要说明的是,这些溶剂可以单独使用一种,也可以以任意的组合和比例组合使用 2 种以上。

[0248] 正极活性物质层中作为正极材料的锂过渡金属类化合物粉体的含有比例通常优选为 10 质量%以上且 99.9 质量%以下。如果正极活性物质层中的锂过渡金属类化合物粉体的比例过多,则存在正极强度不足倾向,而如果正极活性物质层中的锂过渡金属类化合物粉体的比例过少,则有时在容量方面不充分。

[0249] 另外,正极活性物质层的厚度通常优选为 10 ~ 200  $\mu\text{m}$  左右。正极在压制后的电极密度通常优选为 2.2  $\text{g}/\text{cm}^3$  以上且 4.2  $\text{g}/\text{cm}^3$  以下。需要说明的是,为了提高正极活性物质的填充密度,通过涂布、干燥而得到的正极活性物质层优选通过辊压来压实化。这样,可以制作锂二次电池用正极。

[0250] <非水电解质>

[0251] 作为非水电解质,可以列举例如公知的非水电解液、高分子固体电解质、凝胶状电解质及无机固体电解质等,其中优选非水电解液。非水电解液是使溶质(电解质)溶解在非水系溶剂中而构成的。

[0252] <电解质>

[0253] 非水电解液中使用的电解质没有限制,可以任意采用含有作为电解质使用的公知的电解质。在将本发明的非水电解液用于非水电解质二次电池的情况下,电解质优选锂盐。

[0254] 作为电解质的具体例子,可以举出: $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、二(草酸根合)硼酸锂、二氟草酸根合硼酸锂、四氟草酸根合磷酸锂、二氟二(草酸根合)磷酸锂、氟磺酸锂等。这些电解质可以单独使用一种,也可以以任意的组合及比例组合使用 2 种以上。

[0255] 锂盐在电解液中的浓度是任意的,但通常优选为 0.5mol/L 以上、更优选为 0.6mol/L 以上、进一步优选为 0.8mol/L 以上,另外,通常优选为 3mol/L 以下、更优选为 2mol/L 以下、进一步优选为 1.5mol/L 以下的范围。通过使锂盐的总摩尔浓度在上述范围内,电解液的导电率变充分,另一方面,可以防止因粘度上升而引起导电率降低、电池性能下降。

[0256] <非水系溶剂>

[0257] 对于非水电解液中所含有的非水系溶剂而言,只要是在制成电池使用时不会对电池特性带来不良影响的溶剂即可,没有特别限制,作为通常使用的非水系溶剂,可以举出例如:碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯及碳酸二乙酯等链状碳酸酯;碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯及碳酸亚丁酯等环状碳酸酯;乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯及丙酸乙酯等链状羧酸酯; $\gamma$ -丁内酯等环状羧酸酯;二甲氧基乙烷及二乙氧基乙烷等链状醚;四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃及四氢吡喃等环状醚;乙腈、丙腈、苄腈、丁腈及戊腈等腈;磷酸三甲酯及磷酸三乙酯等磷酸酯;以及硫酸亚乙酯、1,3-丙磺内酯、甲磺酸甲酯、环丁砜及二甲基砜等含硫化合物等。这些化合物中的氢原子也可以部分被卤原子取代。

[0258] 它们可以单独使用,也可以组合使用 2 种以上,优选组合使用 2 种以上的化合物。例如,优选环状碳酸酯或环状羧酸酯等高介电常数溶剂与链状碳酸酯或链状羧酸酯等低粘度溶剂组合使用。

[0259] 其中,高介电常数溶剂是指在 25℃ 的相对介电常数为 20 以上的化合物。高介电常数溶剂中,优选在电解液中包含碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、以及它们的氢原子被卤素等其它元素或烷基等取代后的化合物。高介电常数溶剂在电解液中所占的比例优选为 15 质量%以上、更优选为 20 质量%以上、最优选为 25 质量%以上。如果高介电常数溶剂的含量比上述范围少,则有时不能获得所期望的电池特性。

[0260] <助剂>

[0261] 除了上述电解质、非水系溶剂以外,在非水电解液中还可以根据目的适当添加助剂。为了在负极表面形成被膜,作为具有提高电池寿命效果的助剂,可以举出例如:碳酸亚乙烯酯、乙烯基碳酸亚乙酯及乙炔基碳酸亚乙酯等不饱和环状碳酸酯、氟碳酸亚乙酯等具有氟原子的环状碳酸酯、以及 4-氟碳酸亚乙烯酯等氟代不饱和环状碳酸酯等。

[0262] 作为用于有效抑制在电池达到过充电等状态时的电池破裂、起火的过充电防止剂,可以举出例如联苯、环己基苯、二苯基醚、叔丁基苯、叔戊基苯、碳酸二苯酯及碳酸甲基苯基酯等芳香族化合物等。

[0263] 作为用于使循环特性及低温放电特性提高的助剂,可以举出例如单氟磷酸锂、二氟磷酸锂、氟磺酸锂、二(草酸根合)硼酸锂、二氟草酸根合硼酸锂、四氟草酸根合磷酸锂及二氟二(草酸根合)磷酸锂等锂盐等。

[0264] 作为能够使高温保存后的容量保持特性及循环特性提高的助剂,可以举出例如硫酸亚乙酯、丙磺内酯及丙烯磺内酯等含硫化合物、琥珀酸酐、马来酸酐及柠康酸酐等羧酸酐以及丁二腈、戊二腈、己二腈及庚二腈等腈化合物。这些助剂的配合量没有特别限制,只要不明显损害本发明的效果,则其配合量是任意的。

[0265] <隔板>

[0266] 为了防止短路,在正极和负极之间通常存在隔板。此时,本发明的非水电解液通常

浸渗入该隔板中后使用。

[0267] 对于隔板的材料及形状没有特别限制,只要不明显损害本发明的效果,则可以任意采用公知的隔板。其中,优选使用由对本发明的非水电解液稳定的材料形成的、使用了树脂、玻璃纤维或无机物等且保液性优异的多孔片或无纺布状形态的物品等。

[0268] 作为树脂、玻璃纤维隔板的材料,可以举出例如聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃、芳香族聚酰胺、聚四氟乙烯、聚醚砜、玻璃过滤器等。其中,优选玻璃过滤器、聚烯烃,更优选聚烯烃。这些材料可以单独使用一种,也可以以任意的组合及比率组合使用 2 种以上。

[0269] 隔板的厚度是任意的,但通常优选为  $1\mu\text{m}$  以上、更优选为  $5\mu\text{m}$  以上、进一步优选为  $10\mu\text{m}$  以上,另外,通常优选为  $50\mu\text{m}$  以下、更优选为  $40\mu\text{m}$  以下、进一步优选为  $30\mu\text{m}$  以下。隔板如果与上述范围相比过薄,则有时绝缘性、机械强度下降。另外,如果与上述范围相比过厚,则不仅有时速率特性等电池性能下降,而且有时作为非水电解质二次电池整体的能量密度下降。

[0270] 此外,使用多孔片或无纺布等多孔物质作为隔板的情况下,隔板的空隙率是任意的,但通常优选为 20% 以上、更优选为 35% 以上、进一步优选为 45% 以上,另外,通常优选为 90% 以下、更优选为 85% 以下、进一步优选为 75% 以下。如果空隙率与上述范围相比过小,则存在膜电阻变大、速率特性变差的倾向。另外,如果与上述范围相比过大,则存在隔板的机械强度下降、绝缘性下降的倾向。

[0271] 另外,隔板的平均孔径也是任意的,但通常优选为  $0.5\mu\text{m}$  以下、更优选为  $0.2\mu\text{m}$  以下,另外,通常优选为  $0.05\mu\text{m}$  以上。如果平均孔径超过上述范围,则容易产生短路。另外,如果平均孔径低于上述范围,则有时膜电阻变大、速率特性下降。

[0272] 另一方面,作为无机物的材料,可以举出例如氧化铝或二酸化硅等氧化物、氮化铝或氮化硅等氮化物、硫酸钡或硫酸钙等硫酸盐。另外,作为形状,可以举出例如粒子状或纤维状。

[0273] 作为形态,可以使用无纺布、织布或微多孔膜等薄膜形状的隔板。在薄膜形状的情况下,优选使用孔径为  $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 、厚度为  $5\sim 50\mu\text{m}$  的隔板。除了上述的独立的薄膜形状以外,还可以使用采用树脂制粘结材料在正极和 / 或负极的表层形成含有上述无机物的粒子的复合多孔层而得到的隔板。可以举出例如:以氟树脂作为粘结材料在正极的两面将 90% 粒径低于  $1\mu\text{m}$  的氧化铝粒子形成多孔层。

[0274] 可以通过 Gurley 值来把握隔板在非水电解液二次电池中的特性。Gurley 值表示空气在膜厚度方向透过的难易程度,用 100ml 的空气通过该膜所需要的秒数来表示,因此,该数值小表示容易透过,该数值大则表示难以透过。即,其数值小则意味着膜厚度方向的连通性良好,其数值大则意味着膜厚度方向的连通性差。

[0275] 连通性是指膜厚度方向的孔的连接程度。如果本发明的隔板的 Gurley 值低,则可以在各种用途中使用。例如,在作为非水系锂二次电池的隔板使用时,Gurley 值低则意味着锂离子的迁移容易,电池性能优异,故优选。

[0276] 隔板的 Gurley 值是任意的,但优选为  $10\sim 1000$  秒 / 100ml,更优选为  $15\sim 800$  秒 / 100ml,进一步优选为  $20\sim 500$  秒 / 100ml。如果 Gurley 值为 1000 秒 / 100ml 以下,则实质上电阻较低,作为隔板是优选的。

[0277] < 电池设计 >

[0278] • 电极组

[0279] 电极组可以是在上述的正极板和负极板之间夹着上述隔板而形成的叠层结构电极组、以及在上述的正极板和负极板之间夹着上述隔板卷绕成螺旋状的结构电极组中的任意一种。电极组的体积在电池内部容积中所占的比例（以下，称为电极组占有率）通常优选为 40% 以上、更优选为 50% 以上，另外，通常优选为 90% 以下、更优选为 80% 以下。

[0280] 如果电极组占有率低于上述范围，则电池容量变小。另外，如果超过上述范围，则空隙空间少，电池变成高温，构件膨胀或电解质的液体成分的蒸气压变高，内部压力上升，存在作为电池的反复充放电性能或高温保存等各种特性降低或进一步将内部压力释放于外部的的气体释放阀工作的情况。

[0281] < 电池外壳（外装ケース）>

[0282] 作为电池外壳的材质，只要是对所使用的非水电解液稳定的物质即可，没有特别限制。具体而言，可以举出例如镀镍钢板、不锈钢、铝或铝合金、镁合金等金属类，或树脂和铝箔的叠层膜（层压膜）。从轻质化的观点来看，其中优选铝或铝合金的金属、或层压膜。

[0283] 对于使用金属类的电池外壳而言，可以列举具有下述结构的电池外壳：通过激光焊接、电阻焊接、超声波焊接将金属之间相互熔粘而成的密封密闭结构的电池外壳；或经树脂制垫圈使用上述金属类而形成的铆接结构的电池外壳。

[0284] 对于使用上述层压膜的电池外壳而言，可列举通过将树脂层之间相互热熔合而制成的密封密闭结构的电池外壳等。为了提高密封性，还可以在上述树脂层之间夹入与用于层压膜的树脂不同的树脂。

[0285] 特别是，在通过集电端子对树脂层进行热熔合来形成密闭结构时，由于金属和树脂之间相互接合，因而优选使用具有极性基团的树脂或导入了极性基团的改性树脂作为夹入到树脂层之间的树脂。

[0286] < 保护元件 >

[0287] 作为保护元件，可列举在异常放热或过大电流流过时电阻增加的 PTC (Positive Temperature Coefficient, 正温度系数)、温度熔断器、热敏电阻、在异常放热时通过电池内部压力或内部温度急剧升高而阻断电路中流过电流的阀（电流阻断阀）等。上述保护元件优选选择在高电流的常规使用时不工作的条件的元件，更优选制成即使不存在保护元件也不至于发生异常放热或热逃逸的设计。

[0288] < 外包装体（外装体）>

[0289] 本发明的非水电解质二次电池通常是将上述非水电解液、负极、正极、隔板等收纳在外包装体内而构成的。该外包装体没有特别限制，只要不明显损害本发明的效果，则可以任意采用公知的外包装体。具体来说，外包装体的材质是任意的，通常可使用例如实施了镀镍的铁、不锈钢、铝或其合金、镍或钛等。

[0290] 另外，外包装体的形状也是任意的，可以是例如圆筒型、方形、层压型、硬币型或大型等中的任意形状。

[0291] 实施例

[0292] 接着，通过实施例更详细地说明本发明的具体实施方式，但本发明不受这些例子的限定。

[0293] 实施例 1

[0294] 将作为核石墨的比表面积为  $8.2\text{m}^2/\text{g}$ 、振实密度为  $0.85\text{g}/\text{cm}^3$  的球形化天然石墨 (A) 与作为低结晶碳前体的沥青在沥青成为液相的温度下充分混合,在非活性气体中(包括由前体产生的气体气氛)以最高温度  $1000^\circ\text{C}$  下实施了烧成处理。

[0295] 然后,利用涡轮式磨机(涡轮工业制造)在  $2000\text{rpm}$  下对烧成物实施处理,在球形化天然石墨 (A) 粒子表面覆盖具有不同结晶性的碳质物质,得到了作为复层碳结构物的包覆有非晶质碳的复层结构碳材料(也称为非晶质复层结构碳材料)(1)。

[0296] 涡轮式磨机是连续粉碎装置,不能直接测定粉碎的能量,由粉碎机的额定功率  $0.75\text{kW}$  和每小时的处理量对每单位重量的处理物赋予的最大能量进行了估计。

[0297] 由烧成残炭率确认了:所得到的负极活性物质粉末是用 5.9 重量份的低结晶性碳质物质对 94.1 重量份石墨进行了包覆。进而,利用被固定于内部形成为半径  $38\text{cm}$ 、高  $95\text{cm}$  的圆筒状的装置内部的金属棒状部位和与其保持一定间隙进行相对旋转运动的装置(有效容积  $200\text{L}$ )、以  $520\text{rpm}$  在氧浓度  $20\%$ (大气组成)条件下进行了 15 分钟的破碎处理。需要说明的是,一次的处理量为  $100\text{kg}$ 。使用网孔  $45\mu\text{m}$  的圆形筛对所得到的处理物进行振动来分级,得到了非晶质复层结构碳材(2)。

[0298] 实施例 2

[0299] 除了将实施例 1 的破碎处理条件变更为以  $520\text{rpm}$  在氧浓度  $20\%$ (大气组成)条件下进行了 45 分钟的破碎处理以外,按照与实施例 1 同样的条件进行操作,得到了非晶质复层结构碳材(3)。

[0300] 实施例 3

[0301] 除了将实施例 1 的破碎处理条件变更为以  $749\text{rpm}$  在氧浓度  $20\%$ (大气组成)条件下进行了 20 分钟的破碎处理、并使一次的处理量为  $110\text{kg}$  以外,按照与实施例 1 同样的条件进行操作,得到了非晶质复层结构碳材(4)。

[0302] 实施例 4

[0303] 利用被固定于内部形成为直径  $8\text{cm}$ 、高  $13\text{cm}$  的圆筒状的装置内部的金属棒状部位和与其保持一定间隙进行相对旋转运动的装置(有效容积  $1.2\text{L}$ )、以  $2633\text{rpm}$ 、在氧浓度  $20\%$ (大气组成)条件下对实施例 1 中作为中间原料的非晶质复层结构碳材料(1)进一步进行 15 分钟的破碎处理,且一次的处理量为  $0.6\text{kg}$ ,除此之外,按照与实施例 1 同样的条件进行操作,得到了非晶质复层结构碳材(5)。

[0304] 比较例 1

[0305] 使用网孔  $45\mu\text{m}$  的圆形筛对实施例 1 中作为中间原料的非晶质复层结构碳材料(1)进行振动来分级,得到了非晶质复层结构碳材(6)。

[0306] 比较例 2

[0307] 将作为核石墨的比表面积为  $7.8\text{m}^2/\text{g}$ 、振实密度为  $0.96\text{g}/\text{cm}^3$  的球形化天然石墨 (B) 和能够石墨化的粘合剂在软化点以上的温度下以  $100:30$  的重量比混合,并投入到预先被加热到软化点以上的具有搅拌桨的捏合机中,进行了 20 分钟混合。

[0308] 将充分捏合后的混合物填充到预先加热到软化点以上的模压机的模具中,进行加压成型,制成成型物。取出了球形化天然石墨与石墨结晶前体粉未经复合后的成型体。

[0309] 用电炉将得到的成型体从室温升温至  $1000^\circ\text{C}$ ,进行了脱挥发成分、烧成。接着,利用直接通电炉在非活性气氛中将所得到的成型体在  $3000^\circ\text{C}$  进行了石墨化。

[0310] 对得到的石墨质的成型体进行粗粉碎之后,利用将粉碎叶片转速设定为 8000rpm 的磨机进行了微粉碎。进而,使用网孔 45  $\mu\text{m}$  的圆形筛对所得到的处理物进行振动来分级,由此,得到了包覆有石墨质碳的复层结构碳材(也称为石墨质碳复层结构碳材)(7)。

[0311] 实施例 5

[0312] 利用被固定于内部形成为半径 10cm、高 7cm 的圆筒状的装置内部的金属棒状部位和与其保持一定间隙进行相对旋转运动的装置(有效容积 0.3L)、以 2000rpm、在氧浓度 20%(大气组成)条件下对比较例 2 中得到的石墨质碳复层结构碳材(7)(在实施例 5 中,作为处理前的碳材料使用)进一步进行 3 分钟的破碎处理。需要说明的是,一次的处理量为 0.2kg。使用网孔 45  $\mu\text{m}$  的圆形筛对所得到的处理物进行振动来分级,由此,得到了对石墨质碳复层结构碳材料(7)进行了破碎处理后的石墨质碳复层结构碳材(8)。

[0313] 比较例 3

[0314] 使用网孔 45  $\mu\text{m}$  的圆形筛对比表面积为 4.9 $\text{m}^2/\text{g}$ 、振实密度为 1.02 $\text{g}/\text{cm}^3$  的球形化天然石墨进行振动来分级,得到了球形化天然石墨(C)。

[0315] 比较例 4

[0316] 利用被固定于内部形成为直径 8cm、高 13cm 的圆筒状的装置内部的金属棒状部位和与其保持一定间隙进行相对旋转运动的装置(有效容积 1.2L)、以 2633rpm、在氧浓度 20%(大气组成)条件下对球形化天然石墨(C)进行了 60 分钟的破碎处理。需要说明的是,一次的处理量为 0.6kg。使用网孔 45  $\mu\text{m}$  的圆形筛对所得到的处理物进行振动来分级,由此,得到了球形化天然石墨处理品(9)。

[0317] 实施例 6

[0318] 将作为核石墨的比表面积为 9.7 $\text{m}^2/\text{g}$ 、振实密度为 0.86 $\text{g}/\text{cm}^3$  的球形化天然石墨(D)与作为低结晶碳前体的沥青在沥青成为液相的温度下充分混合,在非活性气体中以最高温度 1000 $^{\circ}\text{C}$  实施了烧成处理。

[0319] 然后,利用涡轮式磨机(涡轮工业制造)在 2000rpm 下对烧成物实施处理,在球形化天然石墨(D)粒子表面覆盖具有不同结晶性的碳质物质,得到了作为复层碳结构物的包覆有非晶质碳的复层结构碳材料(也称为非晶质复层结构碳材料)(10)。

[0320] 由烧成残炭率确认了:所得到的负极活性物质粉末是用 5.2 重量份的低结晶性碳质物质对 94.8 重量份石墨进行了包覆。利用被固定于内部形成为直径 8cm、高 13cm 的圆筒状的装置内部的金属棒状部位和与其保持一定间隙进行相对旋转运动的装置(有效容积 1.2L)、以 2633rpm 在氧浓度 20%(大气组成)条件下对所得到的复层结构碳材料(10)进行了 60 分钟的破碎处理。

[0321] 需要说明的是,一次的处理量为 0.6kg。使用网孔 45  $\mu\text{m}$  的圆形筛对所得到的处理物进行振动来分级,得到了非晶质复层结构碳材(11)。

[0322] 比较例 5

[0323] 使用网孔 45  $\mu\text{m}$  的圆形筛对实施例 6 中作为中间原料的非晶质复层结构碳材料(10)进行振动来分级,得到了非晶质复层结构碳材(12)。

[0324] 表 1 中示出实施例 1~6 及比较例 1~5 的详细处理条件,表 2 示出所得到的材料物性、用下述评价方法评价的结果。需要说明的是,浆料的沉降性、涂布性均良好。

[0325] • 电池的制作

[0326] ( 负极的制作 )

[0327] 在作为负极活性物质的复层结构碳材 97.7 重量份中分别加入作为增稠剂、粘结剂的羧甲基纤维素钠的水性分散液 ( 羧甲基纤维素钠的浓度 1 质量 %) 130 重量份、及苯乙烯-丁二烯橡胶的水性分散液 ( 苯乙烯-丁二烯橡胶的浓度 40 质量 %) 2.5 重量份,利用自转/公转混合器混合,制成了浆料。

[0328] 将所得到的浆料涂布在  $10\ \mu\text{m}$  的压延铜箔的一面并进行干燥,用压机进行压延,将压延后的材料切成具有尺寸为宽 32mm、长 42mm 的活性物质层及作为集电部薄片 (tab) 焊接部的未涂布部的形状,制成了负极。此时的负极活性物质的密度为  $1.35\text{g}/\text{cm}^3$ 、每单位面积的负极活性物质、增稠剂、粘结剂的总重量为  $6.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0329] 对于所得到的浆料的涂布性,用肉眼评价了电极状态、以及放置 1 天后的沉降性。

[0330] ( 正极的制作 )

[0331] 正极活性物质是通过以下所示的方法合成的锂过渡金属复合氧化物,用组成式  $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$  来表示。称量作为锰原料的  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 、作为镍原料的  $\text{NiO}$ 、及作为钴原料的  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , 使得其摩尔比为  $\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co}=1:1:1$ , 在其中加入纯水,制成浆料,使用循环式介质搅拌型湿式珠磨机,边搅拌边对浆料中的固体成分进行湿式粉碎,使得中值粒径为  $0.2\ \mu\text{m}$ 。

[0332] 利用喷雾干燥器对浆料进行喷雾干燥,得到了仅由锰原料、镍原料、钴原料构成的粒径约  $5\ \mu\text{m}$  的基本为球状的造粒粒子。在所得到的造粒粒子中添加中值粒径  $3\ \mu\text{m}$  的  $\text{LiOH}$  粉末,使得  $\text{Li}$  的摩尔数相对于  $\text{Mn}$ 、 $\text{Ni}$ 、及  $\text{Co}$  的总摩尔数之比为 1.05,利用高速混合机进行混合,得到了镍原料、钴原料、锰原料的造粒粒子与锂原料的混合粉。

[0333] 在空气流通下于  $950^\circ\text{C}$  将该混合粉进行 12 小时的烧成 (升降温速度为  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ), 然后进行破碎,使其通过网孔  $45\ \mu\text{m}$  的筛,得到了正极活性物质。该正极活性物质的 BET 比表面积为  $1.2\text{m}^2/\text{g}$ 、平均一次粒径为  $0.8\ \mu\text{m}$ 、中值粒径  $d_{50}$  为  $4.4\ \mu\text{m}$ 、振实密度为  $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0334] 将上述正极活性物质 90 质量 %、作为导电材料的乙炔黑 7 质量 %、作为粘结剂的聚偏氟乙烯 (PVdF) 3 质量 % 在 N-甲基吡咯烷酮溶剂中混合,制成了浆料。将得到的浆料涂布在  $15\ \mu\text{m}$  的铝箔上并进行干燥,用压机进行了压延,将压延后的材料切成具有尺寸为宽 30mm、长 40mm 的正极活性物质层及集电用的未涂布部的形状,作为正极。正极活性物质层的密度为  $2.60\text{g}/\text{cm}^3$ 、每单位面积的正极活性物质、粘结剂、导电材料的总重量为  $12.8\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0335] ( 电解液的制作 )

[0336] 在非活性气氛中,在碳酸亚乙酯 (EC)、碳酸二甲酯 (DMC) 及碳酸甲乙酯 (EMC) 的混合物 ( 体积比 3:3:4 ) 中,以  $1\text{mol}/\text{L}$  的浓度溶解经过充分干燥的六氟磷酸锂 ( $\text{LiPF}_6$ ), 作为电解液使用。

[0337] ( 电池的制作 )

[0338] 将 1 片正极和 1 片负极按照活性物质面相对的方式配置,并在电极之间夹入多孔聚乙烯片的隔板 ( $21\ \mu\text{m}$ )。此时,正极活性物质面与复层结构碳材面相对,并且不会露出到复层结构碳材面之外。对于该正极和负极,分别在未涂布部上焊接集电薄片,制成了电极体,使用按照聚丙烯膜、厚度  $0.04\text{mm}$  的铝箔、及尼龙膜的顺序叠层得到的层压片 (总厚度为  $0.1\text{mm}$ ) 夹持上述电极体,并使聚丙烯膜在内面侧露出,除去用于注入电解液的一片,并对不存在电极的区域进行了热封。然后,在活性物质层中注入  $200\ \mu\text{L}$  非水电解液,使其充分浸

透到电极中,进行密封,制作了叠层电池。该电池的额定容量为 20mAh。

[0339] • 电池的评价

[0340] (首次充放电效率、容量测定)

[0341] 对于未经充放电循环的电池,在 25℃、4.1V~3.0V 的电压范围、以电流值 0.2C(将 1 小时放电额定容量的电流值作为 1C,所述额定容量取决于 1 小时率(one-hour-rate)的放电容量,下同)进行了 2 循环初期充放电。

[0342] 此时,充电时以 4.1V 实施了 2.5 小时的恒定电压充电。将这里得到的第 1 循环的放电容量除以充电容量、再将其 100 倍,将得到的值作为首次充放电效率。再以 0.2C 充电至 4.1V,在 4.1V 进行了 2.5 小时的恒定电压充电,然后以电流值 0.33C 放电至 3.0V。将此时的在 0.33C 的放电容量作为初期放电容量。然后实施了输出功率测定。

[0343] 基于此时的初期放电容量,确定了来自放电状态的充电率。

[0344] (输出功率测定)

[0345] 在 25℃ 环境下,通过 0.33C 的恒定电流进行 90 分钟的充电,然后在 -30℃ 的恒温槽中保管 3 小时以上,然后分别以 0.25C、0.50C、0.75C、1.00、1.25C、1.50C、1.75、2.00C 使其放电 2 秒钟,测定了在第 2 秒时的电压。将电流-电压直线与下限电压(3V)围成的三角形的面积作为输出功率(W)。

[0346] (循环测定)

[0347] 在 25℃ 环境下,通过 0.33C 的恒定电流放电至 3.0V 后,以 0.2C 进行 240 分钟的充电,然后在 60℃ 的恒温槽中保管 24 小时,然后在 25℃ 的环境下保管 3 小时以上,然后以 0.33C 进行恒定电流放电至 3.0V。

[0348] 将该电池再度转移到 60℃ 的恒温槽中,1 小时后以 2C 的恒定电流充电至 4.1V,然后以恒定电流放电至 3.0V,重复 500 次该反复充放电。重复 500 次之后,在 25℃ 的环境下保管 3 小时以上,然后以 0.33C 放电至 3.0V。

[0349] (循环后容量测定)

[0350] 循环测定结束后,以 0.2C 充电至 4.1V,在 4.1V 进行了 2.5 小时的恒定电压充电,然后以 0.33C 的电流值放电至 3.0V。将此时的放电容量作为循环后放电容量,循环保持率为: $(\text{循环后放电容量})/(\text{初期放电容量})\times 100$ 。

[0351]

[表 1]

	处理量 (kg)	有效 容积 (L)	转速 (rpm)	样品处理 时功率 (kw)	空转时 功率 (kw)	处理功率 (kw)	处理容器 半径 (mm)	间隙 (mm)	圆周 速度 (m/min)	处理气氛	处理 时间 (min)	对破碎处 理赋予的 功率 (W/kg)	对 1g 碳材料 赋予的能量 (J/g)
比较例1	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0	<10
实施例1	100	200	520	54	4	50	380	8	1242	O <sub>2</sub> 20mol%(空气)	15	498	448
实施例2	100	200	520	54	4	50	380	8	1242	O <sub>2</sub> 20mol%(空气)	45	498	1344
实施例3	110	200	749	144	13	131	380	10	1788	O <sub>2</sub> 20mol%(空气)	20	1190	1427
实施例4	0.6	1.2	2633	0.6	0.28	0.33	75	3	1241	O <sub>2</sub> 20mol%(空气)	15	543	489
比较例5	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0	<10
实施例6	0.6	1.2	2633	0.6	0.28	0.32	75	3	1241	O <sub>2</sub> 20mol%(空气)	60	533	1920
比较例2	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0	<10
实施例5	0.2	0.3	2000	1.16	0.48	0.68	100	5	1257	O <sub>2</sub> 20mol%(空气)	3	3400	612
比较例3	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0	0
比较例4	0.6	1.2	2633	0.6	0.28	0.32	75	3	1241	O <sub>2</sub> 20mol%(空气)	30	533	960

[0352]

表 2

平均粒径 d50 (μm)	比 表面积 (m <sup>2</sup> /g)	真密度 (g/cm <sup>3</sup> )	振实 密度 (g/cm <sup>3</sup> )	由振实密度 算出的空隙 率 (%)	含氧量 (atomic%)	3μm 以下 粒子个数 比例 (%)	DBP 吸油 量 (ml/100g)	由 DBP 吸油 量算出的空 隙率 (%)	空隙比 (-)	拉曼 R 值 (-)	首次充 放电效率 (%)	循环 保持率 (%)	低温输 出功率 (W)
比较例 1	10.8	2.22	0.98	56.0	1.3	3	59.1	56.7	1.01	0.31	85	80.0	0.102
实施例 1	10.9	2.22	0.92	58.8	4.1	11	58.8	56.6	0.96	0.32	86	81.8	0.107
实施例 2	10.9	2.22	0.90	59.5	6.0	7	58.6	56.5	0.95	0.40	86	81.5	0.107
实施例 3	10.7	2.22	0.90	59.3	5.5	12	56.8	55.8	0.94	-	85	81.6	0.102
实施例 4	10.9	2.22	0.93	58.3	4.5	16	56.8	55.8	0.96	-	86	82.5	0.101
比较例 5	9.7	2.24	0.98	56.1	0.9	-	60.8	57.7	1.03	0.39	85	78.0	0.111
实施例 6	9.7	2.24	0.91	59.2	6.2	-	59.5	57.1	0.96	0.50	85	81.5	0.115
比较例 2	13.6	2.26	1.18	48.0	0.9	37	37.3	45.7	0.95	0.12	87	88.5	0.044
实施例 5	13.5	2.26	1.16	48.5	3.2	11	34.1	43.5	0.90	0.31	87	89.0	0.046
比较例 3	20.1	2.26	1.02	54.9	2.3	-	53.5	54.7	1.00	-	86	82.7	0.085
比较例 4	20.3	2.26	0.96	57.5	3.6	-	46.5	51.2	0.89	-	86	82.4	0.086

[0353] 由上述结果可知,复层结构碳材如果是在由本发明规定的特定破碎条件下制造的,则可以保持首次充放电效率,并获得循环特性的提高。作为其主要原因,可知是由于通

通过对复层结构碳材料实施特定的破碎处理,均可以减小空隙比。可认为这是由于,在破碎处理的作用下,包覆有碳(非晶质碳)或石墨质碳的复层结构碳材料中存在的微凝聚部分解开而减少粒子间空隙及 O/C 增加。

[0354] 对上述结果进行总结,通过对容易残留凝聚粒子的复层结构碳材料的粒子微凝聚进行破碎、并通过装置内的周边气体对粒子表面赋予含氧官能团,可以同时实现由降低微凝聚而引起的 DBP 吸油量的减少(糊剂性状的改善)、以及对循环特性提高带来影响的与接点面积非常相关的振实密度的减少。可知这些效果通过复层结构碳材的表面状态表现出来,而对于天然石墨,则不会表现出来。

[0355] 使用特定实施方式对本发明进行了详细说明,但本领域技术人员应该明确,在不脱离本发明的主旨及范围的情况下,可进行各种变更及变形。需要说明的是,本申请基于 2010 年 10 月 29 日提出申请的日本专利申请(日本特愿 2010-244346),并通过引用方式援引了其全部内容。

[0356] 工业实用性

[0357] 通过将本发明的复层结构碳材作为非水电解质二次电池用负极材料使用,可以提供改善了折衷选择的关系、可良好地表现出糊剂性状、首次充放电效率、循环特性及低温输出功率等性能的非水电解质二次电池。另外,根据本发明的非水电解质二次电池负极用复层结构碳材的制造方法,可以以简易的工序制造具有上述优点的负极材料。