



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119137768 A

(43) 申请公布日 2024.12.13

(21) 申请号 202280095539.2

(51) Int.Cl.

(22) 申请日 2022.08.02

H01M 4/587 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2024.10.30

H01M 4/1393 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/029713 2022.08.02

(87) PCT国际申请的公布数据
W02024/028993 JA 2024.02.08

(71) 申请人 株式会社力森诺科
地址 日本

(72) 发明人 松本喜幸 内山庆纪 土屋秀介
小沼宏生 上条祐一

(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 孔博 郭玫

权利要求书1页 说明书17页

(54) 发明名称

锂离子二次电池用负极材料的制造方法及
锂离子二次电池的制造方法

(57) 摘要

一种锂离子二次电池用负极材料的制造方法,其包括:(a)得到包含可石墨化的骨料和可石墨化的粘合剂的混合物的工序、(b)将所述混合物成型而得到成型物的工序、(c)将所述成型物石墨化而得到石墨化物的工序、和(d)将所述石墨化物粉碎而得到粉碎物的工序;所述粘合剂包含水系粘合剂,所述水系粘合剂含有具有水溶性或吸水性的分子化合物。

1. 一种锂离子二次电池用负极材料的制造方法,其包括:
 - (a) 得到包含可石墨化的骨料和可石墨化的粘合剂的混合物的工序,
 - (b) 将所述混合物成型而得到成型物的工序,
 - (c) 将所述成型物石墨化而得到石墨化物的工序,和
 - (d) 将所述石墨化物粉碎而得到粉碎物的工序;所述粘合剂包含水系粘合剂,所述水系粘合剂含有具有水溶性或吸水性的高分子化合物。
2. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池用负极材料的制造方法,其中,在所述得到成型物的工序中,将所述混合物成型而得到密度大于或等于 $1.25\text{g}/\text{cm}^3$ 的成型物。
3. 一种锂离子二次电池用负极材料的制造方法,其包括:
 - (a) 得到包含可石墨化的骨料和可石墨化的粘合剂的混合物的工序,
 - (b) 将所述混合物成型而得到密度大于或等于 $1.25\text{g}/\text{cm}^3$ 的成型物的工序,
 - (c) 将所述成型物石墨化而得到密度小于或等于 $1.20\text{g}/\text{cm}^3$ 的石墨化物的工序,和
 - (d) 将所述石墨化物粉碎而得到粉碎物的工序。
4. 一种锂离子二次电池用负极材料的制造方法,其包括:
 - (a) 得到包含可石墨化的骨料和可石墨化的粘合剂的混合物的工序,
 - (b) 通过挤出成型将所述混合物成型而得到成型物的工序,
 - (c) 将所述成型物石墨化而得到密度小于或等于 $1.50\text{g}/\text{cm}^3$ 的石墨化物的工序,和
 - (d) 将所述石墨化物粉碎而得到粉碎物的工序。
5. 根据权利要求3或4所述的锂离子二次电池用负极材料的制造方法,其中,所述粘合剂包含水系粘合剂,所述水系粘合剂含有具有水溶性或吸水性的高分子化合物。
6. 根据权利要求1、2和5中任一项所述的锂离子二次电池用负极材料的制造方法,其中,所述具有水溶性或吸水性的高分子化合物包含选自由淀粉、直链淀粉、支链淀粉、聚丙烯酸、羧甲基纤维素、聚乙烯醇及水溶性蛋白质组成的组中的至少一种。
7. 根据权利要求1、2、5和6中任一项所述的锂离子二次电池用负极材料的制造方法,其中,所述混合物中的水分的含有率相对于所述混合物总量为10质量%~50质量%。
8. 根据权利要求1~7中任一项所述的锂离子二次电池用负极材料的制造方法,其中,所述混合物中的所述粘合剂的含有率相对于所述混合物总量为3质量%~30质量%。
9. 根据权利要求1~8中任一项所述的锂离子二次电池用负极材料的制造方法,其中,所述骨料包含经煅烧的焦炭。
10. 根据权利要求1~9中任一项所述的锂离子二次电池用负极材料的制造方法,其中,所述骨料包含未进行热处理的生焦炭。
11. 一种锂离子二次电池的制造方法,其包括:

通过权利要求1~10中任一项所述的锂离子二次电池用负极材料的制造方法制造锂离子二次电池用负极材料的工序,和

使用所述锂离子二次电池用负极材料来制作负极的工序。

锂离子二次电池用负极材料的制造方法及锂离子二次电池的制造方法

技术领域

[0001] 本公开涉及锂离子二次电池用负极材料的制造方法和锂离子二次电池的制造方法。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池与镍镉电池、镍氢电池、铅蓄电池等其他二次电池相比,能量密度高,因此被广泛用作笔记本电脑、手机等便携式电子产品用的电源。期待将锂离子二次电池用于比较小型的电子产品的同时,还用于电动汽车、蓄电用电源等。

[0003] 作为锂离子二次电池的负极的材料(负极材料),广泛使用石墨。作为使用石墨的负极材料的制造方法,例如,专利文献1中记载了如下方法:对混合碳材料和粘合剂等而得到的混合物进行粉碎,使用模具将得到的粉碎物成型,在该状态下进行石墨化处理,将得到的石墨化物进一步粉碎。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:国际公开第2015/147012号

发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

[0008] 对于电子产品、电动汽车、蓄电用电源等的锂离子二次电池的需求提高,与此相伴,要求提高锂离子二次电池用负极材料的制造效率。

[0009] 从锂离子二次电池用负极材料的制造效率的观点出发,本发明人等探讨了如下方法:将包含可石墨化的骨料和可石墨化的粘合剂的混合物成型,将成型物石墨化而制成石墨化物,进而将石墨化物粉碎而得到粉碎物,由此制造锂离子二次电池用负极材料。

[0010] 在制造上述锂离子二次电池用负极材料的方法中,从提高成型物的操作性(例如石墨化处理等中的操作性)等观点出发,希望提高成型物的强度。进而,从锂离子二次电池用负极材料的制造容易性等观点出发,希望在制成石墨化物时能够容易地粉碎石墨化物。

[0011] 鉴于上述情况,本公开的课题在于提供一种能够制造强度优异的成型物且能够容易地粉碎石墨化物的、锂离子二次电池用负极材料的制造方法和包含该负极材料的制造方法的锂离子二次电池的制造方法。

[0012] 用于解决课题的手段

[0013] 用于解决上述课题的具体手段包括以下的实施方式。

[0014] <1>一种锂离子二次电池用负极材料的制造方法,其包括:

[0015] (a) 得到包含可石墨化的骨料和可石墨化的粘合剂的混合物的工序,

[0016] (b) 将上述混合物成型而得到成型物的工序,

[0017] (c) 将上述成型物石墨化而得到石墨化物的工序,和

- [0018] (d) 将上述石墨化物粉碎而得到粉碎物的工序；
- [0019] 上述粘合剂包含水系粘合剂，上述水系粘合剂含有具有水溶性或吸水性的高分子化合物。
- [0020] <2>如<1>所述的锂离子二次电池用负极材料的制造方法，其中，在所述得到成型物的工序中，将上述混合物成型而得到密度大于或等于 $1.25\text{g}/\text{cm}^3$ 的成型物。
- [0021] <3>一种锂离子二次电池用负极材料的制造方法，其包括：
- [0022] (a) 得到包含可石墨化的骨料和可石墨化的粘合剂的混合物的工序，
- [0023] (b) 将上述混合物成型而得到密度大于或等于 $1.25\text{g}/\text{cm}^3$ 的成型物的工序，
- [0024] (c) 将上述成型物石墨化而得到密度小于或等于 $1.20\text{g}/\text{cm}^3$ 的石墨化物的工序，和
- [0025] (d) 将上述石墨化物粉碎而得到粉碎物的工序。
- [0026] <4>一种锂离子二次电池用负极材料的制造方法，其包括：
- [0027] (a) 得到包含可石墨化的骨料和可石墨化的粘合剂的混合物的工序，
- [0028] (b) 通过挤出成型将上述混合物成型而得到成型物的工序，
- [0029] (c) 将上述成型物石墨化而得到密度小于或等于 $1.50\text{g}/\text{cm}^3$ 的石墨化物的工序，和
- [0030] (d) 将上述石墨化物粉碎而得到粉碎物的工序。
- [0031] <5>如<3>或<4>所述的锂离子二次电池用负极材料的制造方法，其中，上述粘合剂包含水系粘合剂，上述水系粘合剂含有具有水溶性或吸水性的高分子化合物。
- [0032] <6>如<1>、<2>和<5>中任一项所述的锂离子二次电池用负极材料的制造方法，其中，上述具有水溶性或吸水性的高分子化合物包含选自自由淀粉、直链淀粉、支链淀粉、聚丙烯酸、羧甲基纤维素、聚乙烯醇和水溶性蛋白质组成的组中的至少一种。
- [0033] <7>如<1>、<2>、<5>和<6>中任一项所述的锂离子二次电池用负极材料的制造方法，其中，上述混合物中的水分的含有率相对于上述混合物总量为10质量%~50质量%。
- [0034] <8>如<1>~<7>中任一项所述的锂离子二次电池用负极材料的制造方法，其中，上述混合物中的上述粘合剂的含有率相对于上述混合物总量为3质量%~30质量%。
- [0035] <9>如<1>~<8>中任一项所述的锂离子二次电池用负极材料的制造方法，其中，上述骨料包含经煅烧的焦炭。
- [0036] <10>如<1>~<9>中任一项所述的锂离子二次电池用负极材料的制造方法，其中，上述骨料包含未进行热处理的生焦炭。
- [0037] <11>一种锂离子二次电池的制造方法，其包括：
- [0038] 通过<1>~<10>中任一项所述的锂离子二次电池用负极材料的制造方法制造锂离子二次电池用负极材料的工序，和
- [0039] 使用上述锂离子二次电池用负极材料来制作负极的工序。
- [0040] 发明效果
- [0041] 根据本公开，能够提供一种可制造强度优异的成型物且能够容易地粉碎石墨化物的、锂离子二次电池用负极材料的制造方法和包含该负极材料的制造方法的锂离子二次电池的制造方法。

具体实施方式

- [0042] 以下，对用于实施本发明的方式进行详细说明。但是，本发明并不限定于以下的实

施方式。在以下的实施方式中,其构成要素(也包括要素步骤等)在除了特别明示的情况下,原理上明显认为是必须的情况等以外,都不是必须的。数值及其范围也是同样的,并不限制本发明。

[0043] 在本公开中,在“工序”这一词中,除了与其他工序独立的工序之外,即使在无法与其他工序明确区分的情况下,只要实现该工序的目的,则也包括该工序。

[0044] 在本公开中,在使用“~”表示的数值范围中,分别包含在“~”前后记载的数值作为最小值和最大值。

[0045] 在本公开中阶段性记载的数值范围中,由一个数值范围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。在本公开中记载的数值范围中,该数值范围的上限值或下限值可以替换为实施例所示的值。

[0046] 在本公开中,各成分可以包含多种相应的物质。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的含有率或含量。

[0047] 在本公开中,可以包含多种相当于各成分的粒子。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。

[0048] 在本公开中,在“层”这一词中,在观察该层所存在的区域时,除了形成于该区域的整体情况以外,还包括仅形成于该区域的一部分的情况。

[0049] <锂离子二次电池用负极材料的制造方法>

[0050] [第一实施方式]

[0051] 本公开的第一实施方式涉及的锂离子二次电池用负极材料(以下也简称为负极材料)的制造方法包括:(a)得到包含可石墨化的骨料和可石墨化的粘合剂的混合物的工序、(b)将上述混合物成型而得到成型物的工序、(c)将上述成型物石墨化而得到石墨化物的工序和(d)将上述石墨化物粉碎而得到粉碎物的工序,上述粘合剂包含水系粘合剂,上述水系粘合剂含有具有水溶性或吸水性的高分子化合物。

[0052] 需要说明的是,上述方法的各工序可以连续地进行,也可以不连续地进行。上述方法的各工序可以在相同的场所进行,也可以在不同的场所进行。

[0053] 在本实施方式的制造方法中,使用含有具有水溶性或吸水性的高分子化合物的水系粘合剂。由此,成型物的强度提高,因此在之后的石墨化处理等中的操作性也提高。在成型物的强度提高了的情况下,通常存在对成型物进行石墨化处理后的石墨化物难以粉碎的倾向。但是,在本实施方式的制造方法中,通过使用上述水系粘合剂,能够提高成型物的强度,并且能够容易地粉碎石墨化物。

[0054] 在本实施方式的制造方法中,能够在提高成型物的强度的同时容易地粉碎石墨化物的理由推测如下。需要说明的是,本公开并不限定于以下的推测。

[0055] 在本实施方式的制造方法中,通过使用含有具有水溶性或吸水性的高分子化合物的水系粘合剂,从而骨料被组入到因水分而溶胀的粘合剂中。由此,在混合物的成型时可石墨化的骨料的表面变得易滑,混合物会进行排列,空隙变少。其结果是,存在成型物的密度和强度提高的倾向。进而,通过未被组入到粘合剂中的水分填埋骨料彼此的间隙,从而显现液桥,因此成型物的强度提高。

[0056] 在本实施方式的制造方法中,根据需要通过对成型物进行热处理后,将成型物石墨化而得到石墨化物。通过使用水系粘合剂,从而在进行热处理、石墨化等时,水分挥发。因此,在进行热处理、石墨化等之前的成型物为高密度,但进行石墨化后的石墨化物的密度降低。因此,能够容易地粉碎石墨化物。

[0057] 进而,本实施方式的制造方法中,能够容易地将石墨化物粉碎,其结果是,变得容易得到比表面积小的粉碎物。通过将包含比表面积小的粉碎物的负极材料用于锂离子二次电池的制作,从而能够减少负极材料与电解液的接触面积。由此,电解液的分解反应被抑制,能够延长电池的寿命,其结果是,存在锂离子二次电池的循环特性优异的倾向。

[0058] 以往使用生焦炭时,存在成型困难、成型物的强度也低的问题,需要通过对生焦炭实施热处理等来提高成型性、成型物的强度等。另一方面,在本实施方式的制造方法中,即使在不进行热处理而使用生焦炭的情况下,也能够得到成型性优异、且强度高的成型物。因此,作为可石墨化的骨料,可以将对生焦炭进行热处理而得到的物质(煅烧的焦炭)用于成型物的形成,也可以将未进行热处理的生焦炭用于成型物的形成。

[0059] 在本实施方式的制造方法中,由于成型物的强度优异,因此在进行石墨化时不需要在石墨化用的坩埚等中装入混合物。即,不需要使用石墨化用坩埚等,能够仅将成型物配置于石墨化炉内而进行石墨化。因此,与使用石墨化用坩埚等的情况相比,存在锂离子二次电池用负极材料的制造效率优异的倾向。

[0060] 通常,通过增加可石墨化的粘合剂量,能够提高成型物的强度。但是,在可石墨化的粘合剂量过剩的情况下,石墨化物的密度高,存在石墨化物难以粉碎的倾向,负极材料的初次充放电效率等电池特性容易降低。在本实施方式中,即使不增加可石墨化的粘合剂量,也能够提高成型物的强度,还能够防止粘合剂的过量使用导致的电池特性的降低。进而,通过削减粘合剂量,从而也会容易在粉碎物表面进行来自硬碳的被覆,存在还可提高锂离子二次电池的输入特性的倾向。

[0061] 工序(a)中,得到包含可石墨化的骨料和可石墨化的粘合剂的混合物。上述可石墨化的粘合剂包含水系粘合剂,上述水系粘合剂含有具有水溶性或吸水性的高分子化合物。得到混合物的方法没有特别限制,可以使用捏合机等来进行。混合可以在常温下进行,也可以加热进行。在使用水系粘合剂的情况下,作为可石墨化的粘合剂,可以不使用沥青、焦油等,或者可以削减沥青、焦油等的使用量。因此,不需要在可石墨化的粘合剂软化的温度下进行混合,能够省略加热等处理。

[0062] 通过混炼等将可石墨化的骨料与可石墨化的粘合剂进行混合的时间没有特别限定,例如可以为10秒~30分钟,也可以为30秒~20分钟,还可以为1分钟~15分钟。通过混合的时间变长,从而有成型物的密度和强度提高的倾向。

[0063] 可石墨化的骨料只要是通过石墨化处理而石墨化的骨料就没有特别限制。具体而言,可列举出液体焦炭、针状焦炭、马赛克焦炭等焦炭,其中,从通过抑制所制造的石墨化物的密度上升而能够容易地进行石墨化物的粉碎的观点出发,优选使用针状焦炭。可石墨化的骨料优选为粒子状。

[0064] 混合物中所含的可石墨化的骨料可以仅为1种,也可以为2种以上。

[0065] 在使用焦炭作为可石墨化的骨料的情况下,从提高成型物的强度的观点出发,焦炭可以包含煅烧后的焦炭。需要说明的是,在实施方式的制造方法中,由于成型物的强度优

异,因此可以将未经热处理的生焦炭用于成型物的形成。

[0066] 在可石墨化的骨料为粒子状的情况下,可石墨化的骨料的平均粒径例如优选为 $5\mu\text{m} \sim 40\mu\text{m}$,更优选为 $8\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$,进一步优选为 $8\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ 。平均粒径例如为通过后述的激光衍射散射法测定的体积平均粒径(D50)。体积平均粒径(D50)是在粒径分布中从小径侧绘制体积累积分布曲线的情况下累积达到50%时的粒径。

[0067] 可石墨化的骨料的粒度分布的标准偏差例如优选小于或等于0.25,更优选小于或等于0.20,进一步优选小于或等于0.18,特别优选小于或等于0.16。通过上述骨料的粒度分布的标准偏差小于或等于0.20,从而能够减少骨料的粒度的偏差,也能够抑制所得到的粉碎物的粒度的偏差。通过将包含粒径的偏差小的粉碎物的负极材料用于锂离子二次电池的制作,从而能够使负极内的电阻分布均匀化。其结果是,存在锂离子二次电池的快速充电性能提高的倾向。进而,通过减少骨料的粒度的偏差,从而即使减少可石墨化的粘合剂的含有率或含量,也能够适宜地确保作为粘合剂的功能。粒度分布的标准偏差例如是通过后述的激光衍射散射法测定的值(体积基准)。

[0068] 可石墨化的骨料的粒度分布的标准偏差的下限没有特别限定,例如可以大于或等于0.05,也可以大于或等于0.10。

[0069] 作为将可石墨化的骨料的平均粒径和可石墨化的骨料的粒度分布的标准偏差调整至上述范围的方法,可列举出利用筛的分级、风力分级、湿式分级等。

[0070] 可石墨化的粘合剂只要是包含含有具有水溶性或吸水性的水系的化合物且通过石墨化处理而石墨化的物质,则并无特别限制。作为水系粘合剂,可举出包含具有水溶性或吸水性的水系的化合物和水的组合物。可石墨化的粘合剂可以包含1种具有水溶性或吸水性的水系的化合物,也可以包含2种以上具有水溶性或吸水性的水系的化合物。

[0071] 从抑制成型体的破裂等的观点出发,水系粘合剂的附着力优选大于或等于0.2N,从得到强度更优异的成型体的观点出发,优选大于或等于0.4N。水系粘合剂的附着力如下测定。首先,将粘合剂25g和水100g混合,用辊式混合机混合1小时,制作样品。将20g~30g样品填充到直径20mm的模具中,使用株式会社岛津制作所制的小型桌上试验机EZ-S,以下降速度60mm/min压入10mm,然后以上升速度600mm/min进行拉伸试验,由此求出附着力。存在当粘合剂的浓度增加时,水系粘合剂的附着力增加的倾向,通过使粘合剂的浓度为一定以下而确保水分,从而能够充分发挥粘合剂的功能,存在可维持粘结力的倾向。

[0072] 可石墨化的粘合剂可以包含水系粘合剂以外的成分,例如可以包含煤炭系、石油系、人造等沥青和焦油,热塑性树脂、热固性树脂等粘合剂。

[0073] 具有水溶性或吸水性的水系的化合物没有特别限定,例如可以包含选自淀粉、直链淀粉、支链淀粉、聚丙烯酸、羧甲基纤维素、聚乙烯醇和水溶性蛋白质组成的组中的至少一种。

[0074] 可石墨化的粘合剂中的水系粘合剂的含有率相对于粘合剂总量优选为50质量%~100质量%,更优选为70质量%~100质量%,进一步优选为90质量%~100质量%。

[0075] 本公开中,水系粘合剂是指水分、作为粘合剂发挥功能的具有水溶性或吸水性的水系的化合物、与根据需要含有的水溶性或吸水性的单体成分的组合物。

[0076] 从成型物的成型性和强度的观点出发,混合物中的水分的含有率相对于混合物总

量优选为10质量%~50质量%,更优选为12质量%~40质量%,进一步优选为15质量%~35质量%。

[0077] 从成型物的成型性和强度的观点出发,粘合剂中的具有水溶性或吸水性的高分子化合物的含有率相对于粘合剂总量优选为10质量%~70质量%,更优选为15质量%~60质量%,进一步优选为15质量%~50质量%。

[0078] 从成型物的成型性和强度的观点出发,混合物中的具有水溶性或吸水性的高分子化合物的含有率相对于混合物总量优选为3质量%~30质量%,更优选为4质量%~25质量%,进一步优选为5质量%~20质量%。

[0079] 从成型物的成型性和强度的观点出发,水系粘合剂中的水分的含有率相对于粘合剂总量优选为30质量%~90质量%,更优选为40质量%~85质量%,进一步优选为50质量%~85质量%。

[0080] 混合物可以包含可石墨化的骨料或可石墨化的粘合剂以外的成分(以下,也称为“其他成分”),也可以不含。作为其他成分,可举出芳香族化合物、石墨、分散剂、石墨化催化剂等。

[0081] 芳香族化合物只要为具有芳香环的化合物,则并无特别限定。作为芳香族化合物,可以是具有芳香环且分子量小于或等于500的化合物,也可以是分子量小于或等于300的化合物。

[0082] 作为芳香族化合物,可举出萘、1-甲基萘、2-甲基萘等甲基萘、苊、联苯、茚、苯并茚、苯并蒽、二苯并蒽、二苯并呋喃、喹啉、异喹啉等。

[0083] 混合物中所含的芳香族化合物可以仅为1种,也可以为2种以上。

[0084] 其中,作为芳香族化合物,从形成成型物时的成型性的观点出发,优选甲基萘和萘。

[0085] 在混合物包含芳香族化合物的情况下,其量没有特别限制。相对于混合物总量,混合物中的芳香族化合物的含有率优选小于或等于1质量%,更优选小于或等于0.5质量%,进一步优选为0质量%。

[0086] 混合物可以包含石墨。作为石墨,可举出天然石墨、人造石墨等。石墨优选为粒子状。混合物可以仅包含1种石墨,也可以包含2种以上。

[0087] 从在工序(b)中容易分散混合物中的成分的观点出发,混合物优选包含分散剂。通过混合物包含分散剂,从而能够抑制将石墨化物粉碎而得到的粉碎物的粒度的偏差,变得容易得到粒度对齐的粉碎物。其结果是,存在锂离子二次电池的快速充电性能提高的倾向。

[0088] 进而,通过混合物包含分散剂,使得能够抑制可石墨化的粘合剂的量,也能够期待负极材料的初次充放电效率等电池特性的改善。

[0089] 分散剂的种类没有特别限制。具体而言,可列举出液体石蜡、石蜡、聚乙烯蜡等烃,硬脂酸、油酸、芥酸、12羟基硬脂酸等脂肪酸,硬脂酸锌、硬脂酸铅、硬脂酸铝、硬脂酸钙、硬脂酸镁等脂肪酸金属盐,硬脂酸酰胺、油酸酰胺、芥酸酰胺、亚甲基双硬脂酸酰胺、亚乙基双硬脂酸酰胺等脂肪酸酰胺,硬脂酸单甘油酯、硬脂酸硬脂酯、硬化油等脂肪酸酯,硬脂醇等高级醇等。其中,从不易对负极材料的性能造成影响、由于常温下为固体因而容易处理、在直至石墨化处理的过程中消失、廉价的方面出发,优选脂肪酸、更优选硬脂酸。

[0090] 在混合物包含分散剂的情况下,其量没有特别限制。例如,分散剂相对于混合物整

体的含有率可以为0.1质量%~20质量%,也可以为0.5质量%~10质量%,还可以为0.5质量%~5质量%。

[0091] 从促进可石墨化的骨料或粘合剂的石墨化的观点出发,混合物优选包含石墨化催化剂。石墨化催化剂的种类没有特别限制。具体而言,可举出硅、铁、镍、钛、硼等具有石墨化催化作用的物质、这些物质的碳化物、这些物质的氧化物、这些物质的氮化物等。

[0092] 在混合物包含石墨化催化剂的情况下,其量没有特别限制。例如,石墨化催化剂相对于混合物整体的含有率可以为0.1质量%~50质量%,也可以为0.5质量%~40质量%,还可以为0.5质量%~30质量%。

[0093] 在工序(b)中,将工序(a)中得到的混合物成型而得到成型物。优选通过单轴压制机等成型为预定形状。通过这样进行成型,从而能够在将混合物石墨化时增加向石墨化炉中的填充量而提高生产率,或提高石墨化催化剂的效果。

[0094] 在工序(b)中,将混合物成型的方法没有特别限制。例如,可以举出:在模具等容器内放入混合物并在单轴方向上进行加压的模塑成型法;在模具等容器内放入混合物,在上表面载置重物,对金属框施加振动及冲击而进行成型的振动成型法;利用横向压制机将混合物从喷嘴等挤出而进行成型的挤出成型法等。

[0095] 在工序(b)中,优选通过挤出成型将混合物成型而得到成型物。通过利用挤出成型将混合物成型,从而成型物的制造效率优异,并且成型物的密度提高而操作性提高。通常在进行挤出成型时,成型物的密度变高,因此石墨化物的密度也会变高,容易产生无法容易地粉碎石墨化物的问题。然而,在本实施方式中,在进行热处理、石墨化等时水分会挥发,因此即使在采用挤出成型的情况下,石墨化物的密度也会降低,能够容易地粉碎石墨化物。

[0096] 在工序(b)中,所得到的成型物的密度没有特别限定,例如可以大于或等于0.90g/cm³,可以大于或等于0.95g/cm³,可以大于或等于1.00g/cm³,可以大于或等于1.25g/cm³,可以大于或等于1.30g/cm³,也可以超过1.30g/cm³。所得到的成型物的密度可以小于或等于1.70g/cm³,可以小于或等于1.60g/cm³,可也以小于或等于1.55g/cm³。

[0097] 在本实施方式的制造方法中,由于使用水系粘合剂,因此存在即使在成型物的密度较小的情况(例如,小于1.25g/cm³的情况)下,成型物的强度也会提高的倾向。通过使用水系粘合剂,从而在进行热处理、石墨化等时水分会挥发,因此存在即使在成型物的密度较高的情况(例如,大于或等于1.25g/cm³的情况)下,石墨化物的密度也会降低的倾向。其结果是,存在能够容易地粉碎石墨化物、能够得到比表面积小的粉碎物的倾向。通过将包含比表面积小的粉碎物的负极材料用于锂离子二次电池的制作,从而能够减少负极材料与电解液的接触面积。根据以上,存在能够抑制电解液的分解反应而延长电池的寿命、能够制造循环特性优异的锂离子二次电池的倾向。

[0098] 工序(b)中得到的成型物优选在工序(c)中将成型物石墨化之前实施热处理。通过实施热处理,从而混合物中所含的无助于石墨化的有机物成分被除去,存在抑制石墨化处理中的气体产生等的倾向。

[0099] 上述热处理的温度没有特别限制,优选为比进行工序(c)中的石墨化时的热处理的温度低的温度。例如,可以在500℃~1000℃的范围内进行。

[0100] 在工序(c)中,将工序(b)中得到的成型物石墨化。将成型物石墨化的方法只要是混合物中所含的可石墨化的成分能够石墨化的条件就没有特别限制。例如,可以举出在混

合物难以氧化的气氛中进行热处理的方法。混合物难以氧化的气氛没有特别限制,可以举出氮、氩等非活性气氛、真空等。

[0101] 用于石墨化的热处理的温度例如可以大于或等于1500℃,可以大于或等于2000℃,可以大于或等于2500℃,也可以大于或等于2800℃。热处理的温度的上限没有特别限制,例如可以小于或等于3200℃。热处理的温度大于或等于1500℃时,存在结晶产生变化而石墨化容易进行的倾向。热处理的温度大于或等于2000℃时,存在石墨结晶的发展变得更良好的倾向。另一方面,用于石墨化的热处理的温度小于或等于3200℃时,存在石墨的一部分升华得以抑制的倾向。

[0102] 在工序(c)中,得到的石墨化物的密度没有特别限定,从石墨化物的操作性的观点出发,例如可以大于或等于0.80g/cm³,可以大于或等于0.85g/cm³,也可以大于或等于0.90g/cm³。从石墨化物的粉碎容易度的观点出发,所得到的石墨化物的密度可以小于或等于1.50g/cm³,可以小于或等于1.30g/cm³,可以小于或等于1.20g/cm³,可以小于或等于1.15g/cm³,可以小于或等于1.12g/cm³,也可以小于或等于1.10g/cm³。

[0103] 在工序(d)中,将工序(c)中得到的石墨化物粉碎而得到粉碎物。粉碎的方法没有特别限制,可以使用喷射磨机、振动磨机、针磨机、锤磨机等通过已知的方法来进行。粉碎物可以以成为所期望的大小的方式调整粒径。粒径的调整方法没有特别限制,可以举出使用上述粉碎用的装置来进行的方法、使用筛的方法等。

[0104] 根据需要,可以对工序(d)中得到的粉碎物实施(e)在粉碎物的表面的至少一部分配置低结晶性碳的工序、(f)将粉碎物与其他负极活性物质混合的工序等。

[0105] 作为在工序(e)中在粉碎物的表面的至少一部分配置低结晶性碳的方法,例如可举出将通过热处理可成为低结晶性碳的物质(树脂等)与粉碎物混合并进行热处理的方法。若在粉碎物的表面的至少一部分配置有低结晶性碳,则有时会提高将其作为负极材料的锂离子二次电池的快速充放电特性等输入输出特性。

[0106] 在工序(f)中将粉碎物与其他负极活性物质混合的方法没有特别限制。通过将粉碎物与其他负极活性物质混合,从而与仅使用粉碎物作为负极活性物质的情况相比,有时能够改善锂离子二次电池的所期望的特性。作为其他负极活性物质,可举出天然石墨、人造石墨等石墨粒子、包含能够吸藏和放出锂离子的元素的粒子等,但不限于这些。作为能够吸藏和放出锂离子的元素,没有特别限定,例如可举出Si、Sn、Ge、In等。

[0107] 工序(f)中得到的粉碎物可以包含多个扁平状的石墨粒子集合或结合的状态的粒子,也可以包含多个扁平状的石墨粒子上述石墨粒子的主面相互不平行的方式集合或结合的状态的粒子(以下也称为石墨二次粒子)。

[0108] 若粉碎物为石墨二次粒子的状态,则在为了负极的高密度化而进行压制时,负极材料的粒子沿集电体的方向取向的现象得到抑制,存在可充分确保出入负极材料的锂离子的路径的倾向。

[0109] 进而,通过包含多个扁平状的石墨粒子集合或结合的状态的粒子,从而由于存在于多个扁平状的石墨粒子之间的空隙,在压制时施加的压力对各个石墨粒子造成的影响被减轻,存在石墨粒子的破坏、龟裂的产生等得到抑制的倾向。

[0110] 在本公开中,“扁平状的石墨粒子”是指形状具有各向异性的非球状的石墨粒子。作为扁平状的石墨粒子,可举出具有鳞状、鳞片状、一部分块状等形状的石墨粒子。

[0111] 扁平状的石墨粒子在将长轴方向的长度设为A、将短轴方向的长度设为B时,由A/B表示的长宽比例如优选为1.2~20,更优选为1.3~10。长宽比大于或等于1.2时,粒子间的接触面积增加,存在导电性进一步提高的倾向。长宽比小于或等于20时,存在锂离子二次电池的快速充放电特性等输入输出特性进一步提高的倾向。

[0112] 长宽比是用显微镜观察石墨粒子,任意选择100个石墨粒子并测定各自的A/B,取它们的测定值的算术平均值而得到的。在长宽比的观察中,长轴方向的长度A和短轴方向的长度B如下测定。即,在使用显微镜观察的石墨粒子的投影图像中,选择与石墨粒子的外周外接的平行的2条切线中其距离最大的切线a1和切线a2,将该切线a1和切线a2之间的距离作为长轴方向的长度A。选择与石墨粒子的外周外接的平行的2条切线中其距离为最小的切线b1和切线b2,将该切线b1和切线b2之间的距离作为短轴方向的长度B。

[0113] 在本公开中,石墨二次粒子的“主面不平行”是指多个扁平状的石墨粒子的截面积最大的面(主面)没有在一一定的方向上对齐。多个扁平状的石墨粒子的主面是否相互不平行可以通过显微镜观察来确认。通过多个扁平状的石墨粒子以主面相互不平行的状态集合或结合,从而可抑制扁平状的石墨粒子在负极内的主面的取向性提高,可抑制伴随充电的负极的膨胀,存在锂离子二次电池的循环特性进一步提高的倾向。

[0114] 需要说明的是,石墨二次粒子也可以部分地包含多个扁平状的石墨粒子以各自的主面平行的方式集合或结合的状态的结构。

[0115] 在本公开中,多个扁平状的石墨粒子“集合或结合的状态”是指2个以上的扁平状的石墨粒子集合或结合的状态。“结合”是指彼此的粒子直接或经由碳物质进行化学结合的状态。“集合”是指彼此的粒子虽然没有化学结合,但由于其形状等而保持作为集合体的形状的状态。扁平状的石墨粒子也可以经由碳物质集合或结合。作为碳物质,例如可举出可石墨化的粘合剂的石墨化物。从机械强度的观点出发,优选为2个以上的扁平状的石墨粒子经由碳物质结合的状态。扁平状的石墨粒子是否集合或结合例如可以通过利用扫描型电子显微镜的观察来确认。

[0116] 从易于集合或结合的观点出发,扁平状的石墨粒子的平均粒径例如优选为 $1\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$,更优选为 $1\mu\text{m}$ ~ $25\mu\text{m}$,进一步优选为 $1\mu\text{m}$ ~ $15\mu\text{m}$ 。作为扁平状的石墨粒子的平均粒径的测定方法,可举出利用扫描型电子显微镜进行测定的方法,扁平状的石墨粒子的平均粒径例如为100个扁平状的石墨粒子的粒径的算术平均值。

[0117] 扁平状的石墨粒子及其原料没有特别限制,可以举出人造石墨、鳞状天然石墨、鳞片状天然石墨、焦炭、树脂、焦油、沥青等。其中,由人造石墨、天然石墨或焦炭得到的石墨的结晶度高,成为软质的粒子,因此存在负极的高密度化变得容易的倾向。

[0118] 负极材料可以包含球状的石墨粒子。在负极材料包含球状的石墨粒子的情况下,球状的石墨粒子自身为高密度,因此存在能够减轻为了得到期望的电极密度所需的压制压力的倾向。

[0119] 作为球状的石墨粒子,可举出球状人造石墨、球状天然石墨等。从负极的高密度化的观点出发,球状的石墨粒子优选为高密度的石墨粒子。具体而言,优选实施粒子球形化处理而能够高振实密度化的球状天然石墨。进而,包含球状天然石墨的负极材料层的剥离强度优异,存在即使强力进行压制也不易从集电体剥离的倾向。

[0120] 在负极材料包含球状的石墨粒子的情况下,可以包含上述的扁平状的石墨粒子和

球状的石墨粒子。在负极材料包含上述扁平状的石墨粒子和球状的石墨粒子的情况下,两者的比例没有特别限制,可以根据所期望的电极密度、压制时的压力条件、所期望的电池特性等来设定。

[0121] 作为负极材料包含扁平状的石墨粒子和球状的石墨粒子的情况,可举出扁平状的石墨粒子与球状的石墨粒子混合的状态、扁平状的石墨粒子与球状的石墨粒子结合的状态(以下也称为复合粒子)等。作为复合粒子,例如可举出扁平状的石墨粒子与球状的石墨粒子经由有机物的碳化物而结合的状态的粒子。

[0122] 上述复合粒子例如可以通过使用包含扁平状的石墨粒子或其原料和球状的石墨粒子作为工序(a)中的混合物来制造。

[0123] 通过上述方法制造的负极材料的平均粒径没有特别限制。例如,优选为 $5\mu\text{m} \sim 40\mu\text{m}$,更优选为 $10\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$,进一步优选为 $10\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ 。平均粒径例如可以与上述扁平状的石墨粒子的平均粒径同样地用扫描型电子显微镜测定,也可以是通过激光衍射散射法测定的体积平均粒径(D50)。

[0124] 作为使用负极材料制造电极(负极)时的平均粒径的测定方法,可以举出:制作试样电极,将该电极埋入环氧树脂后,进行镜面研磨,用扫描型电子显微镜(例如株式会社KEYENCE制,“VE-7800”)对电极截面进行观察的方法;使用离子铣削装置(例如株式会社日立高新技术制,“E-3500”)制作电极截面,用扫描型电子显微镜(例如株式会社KEYENCE制,“VE-7800”)进行测定的方法等。此时的平均粒径为从所观察的粒子中任意选择的100个粒径的中值。

[0125] 上述试样电极例如可以如下制作:将负极材料98质量份、作为粘合剂的苯乙烯丁二烯树脂1质量份和作为增稠剂的羧甲基纤维素1质量份的混合物作为固体成分,添加水而制作分散液,将上述分散液以成为 $70\mu\text{m}$ 左右的厚度(涂布时)的方式涂布在厚度为 $10\mu\text{m}$ 的铜箔上后,在 105°C 干燥1小时。

[0126] 负极材料在制成负极(在负极的制作中伴有压制工序的情况下为压制后的负极)时的取向性可以小于或等于40,可以小于或等于20,也可以小于或等于15。上述取向性可以大于或等于10。

[0127] 负极材料的取向性是表示负极中所含的负极材料的粒子的取向程度的指标。取向性小是指负极材料的粒子朝向随机的方向。即,意味着抑制了石墨粒子因压制时的压力而沿着集电体的面取向。

[0128] 在本公开中,负极的取向性通过利用以 $\text{CuK}\alpha$ 射线为X射线源的X射线衍射装置测定试样电极的表面而求出。具体而言,测定试样电极的表面的X射线衍射图案,基于在衍射角 $2\theta = 53^\circ \sim 56^\circ$ 附近检测出的碳(004)面衍射峰和在衍射角 $2\theta = 70^\circ \sim 80^\circ$ 附近检测出的碳(110)面衍射峰的强度,通过下述式(1)求出。

[0129] (004)面衍射峰强度/(110)面衍射峰强度……式(1)

[0130] 从循环特性和保存特性的观点出发,负极材料的比表面积优选小于或等于 $3.0\text{m}^2/\text{g}$,更优选小于或等于 $2.8\text{m}^2/\text{g}$,进一步优选为 $0.5\text{m}^2/\text{g} \sim 2.5\text{m}^2/\text{g}$,特别优选为 $0.7\text{m}^2/\text{g} \sim 2.0\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0131] 负极材料的比表面积只要使用比表面积/细孔分布测定装置(例如FlowSorb III2310,株式会社岛津制作所),使用氮与氦的混合气体(氮:氦=3:7),以相对压力0.3的

一点法测定液氮温度(77K)下的氮吸附,通过BET法算出即可。

[0132] [第二实施方式]

[0133] 本公开的第二实施方式涉及的负极材料的制造方法包括:(a)得到包含可石墨化的骨料和可石墨化的粘合剂的混合物的工序、(b)将上述混合物成型而得到密度大于或等于 $1.25\text{g}/\text{cm}^3$ 的成型物的工序、(c)将上述成型物石墨化而得到密度小于或等于 $1.20\text{g}/\text{cm}^3$ 的石墨化物的工序、和(d)将上述石墨化物粉碎而得到粉碎物的工序。

[0134] 在本公开中,各实施方式中的必要的构成以及优选的构成也可以适当组合。成型物的密度和石墨化物的密度以外的工序(b)和工序(c)的优选条件与上述第一实施方式中的工序(b)和工序(c)的优选条件相同。

[0135] 本实施方式的制造方法中,通过使工序(b)中得到的成型物的密度大于或等于 $1.25\text{g}/\text{cm}^3$,从而成型物的强度提高。因此,在之后的石墨化处理等中的操作性也提高。通过使工序(c)中得到的石墨化物的密度小于或等于 $1.20\text{g}/\text{cm}^3$,从而能够容易地粉碎石墨化物。

[0136] 进而,本实施方式的制造方法中,能够容易地粉碎石墨化物,其结果是,容易得到比表面积小的粉碎物。通过将包含比表面积小的粉碎物的负极材料用于锂离子电池的制作,从而能够减少负极材料与电解液的接触面积。由此,电解液的分解反应得到抑制而能够延长电池的寿命,其结果是,存在锂离子电池的循环特性优异的倾向。

[0137] 在本实施方式的制造方法中,在工序(b)中,将混合物成型的方法没有特别限制。例如,可以举出上述的模塑成型法、振动成型法、挤出成型法等。从降低石墨化物的密度的观点出发,优选模塑成型法或振动成型法。

[0138] 本实施方式的制造方法中,从适宜地降低工序(c)中得到的石墨化物的密度的观点出发,可石墨化的粘合剂可以包含水系粘合剂,上述水系粘合剂含有具有水溶性或吸水性的高分子化合物。上述水系粘合剂的优选方式与上述第一实施方式相同。

[0139] 在工序(b)中,得到的成型物的密度大于或等于 $1.25\text{g}/\text{cm}^3$,可以大于或等于 $1.30\text{g}/\text{cm}^3$,也可以超过 $1.30\text{g}/\text{cm}^3$ 。得到的成型物的密度可以小于或等于 $1.70\text{g}/\text{cm}^3$,可以小于或等于 $1.60\text{g}/\text{cm}^3$,也可以小于或等于 $1.55\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0140] 在工序(c)中,得到的石墨化物的密度小于或等于 $1.20\text{g}/\text{cm}^3$,可以小于或等于 $1.12\text{g}/\text{cm}^3$,也可以小于或等于 $1.10\text{g}/\text{cm}^3$ 。得到的石墨化物的密度可以大于或等于 $0.80\text{g}/\text{cm}^3$,可以大于或等于 $0.85\text{g}/\text{cm}^3$,也可以大于或等于 $0.90\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0141] [第三实施方式]

[0142] 本公开的第三实施方式涉及的负极材料的制造方法包括:(a)得到包含可石墨化的骨料和可石墨化的粘合剂的混合物的工序、(b)通过挤出成型将上述混合物成型而得到成型物的工序、(c)将上述成型物石墨化而得到密度小于或等于 $1.50\text{g}/\text{cm}^3$ 的石墨化物的工序、和(d)将上述石墨化物粉碎而得到粉碎物的工序。

[0143] 在本公开中,各实施方式中的必要的构成以及优选的构成也可以适当组合。成型物的成型方法和石墨化物的密度以外的工序(b)和工序(c)的优选条件与上述第一实施方式中的工序(b)和工序(c)的优选条件相同。

[0144] 在本实施方式的制造方法中,通过在工序(b)中利用挤出成型得到成型物,从而成型物的强度提高。因此,在之后的石墨化处理等中的操作性也提高。通过使工序(c)中得到

的石墨化物的密度小于或等于 $1.50\text{g}/\text{cm}^3$,从而能够比较容易地粉碎石墨化物。

[0145] 本实施方式的制造方法中,从适宜地降低工序(c)中得到的石墨化物的密度的观点出发,可石墨化的粘合剂可以包含水系粘合剂,上述水系粘合剂含有具有水溶性或吸水性的高分子化合物。上述水系粘合剂的优选方式与上述第一实施方式相同。

[0146] 在工序(b)中,得到的成型物的密度可以大于或等于 $1.25\text{g}/\text{cm}^3$,可以大于或等于 $1.30\text{g}/\text{cm}^3$,也可以超过 $1.30\text{g}/\text{cm}^3$ 。得到的成型物的密度可以小于或等于 $1.70\text{g}/\text{cm}^3$,可以小于或等于 $1.60\text{g}/\text{cm}^3$,也可以小于或等于 $1.55\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0147] 在工序(c)中,得到的石墨化物的密度小于或等于 $1.50\text{g}/\text{cm}^3$,可以小于或等于 $1.30\text{g}/\text{cm}^3$,可以小于或等于 $1.20\text{g}/\text{cm}^3$,可以小于或等于 $1.15\text{g}/\text{cm}^3$,可以小于或等于 $1.12\text{g}/\text{cm}^3$,也可以小于或等于 $1.10\text{g}/\text{cm}^3$ 。得到的石墨化物的密度可以大于或等于 $0.80\text{g}/\text{cm}^3$,可以大于或等于 $0.85\text{g}/\text{cm}^3$,也可以大于或等于 $0.90\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0148] 在本实施方式的制造方法中,由于成型物的强度优异,因此可以将未经热处理的生焦炭用于成型物的形成。进而,通过使用未经热处理的生焦炭,从而能够适宜地降低工序(c)中得到的石墨化物的密度,能够更容易地粉碎石墨化物。

[0149] <锂离子二次电池的制造方法>

[0150] 本公开的锂离子二次电池的制造方法具备通过上述的负极材料的制造方法制造负极材料的工序和使用上述负极材料制作负极的工序。

[0151] 使用负极材料制作负极的方法没有特别限制。例如,可举出如下方法:使用包含负极材料、粘合剂和溶剂的组合物在集电体上形成负极材料层,根据需要进行热处理、压制处理等。

[0152] 组合物中所含的粘合剂并无特别限制。可以列举例如苯乙烯-丁二烯橡胶、以烯属不饱和羧酸酯((甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯等)为聚合成分的高分子化合物、以烯属不饱和羧酸(丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、富马酸、马来酸等)为聚合成分的高分子化合物、聚偏氟乙烯、聚环氧乙烷、聚表氯醇、聚磷腈、聚丙烯腈、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺等高分子化合物。本公开中,(甲基)丙烯酸酯是指甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯中的任一者或两者。

[0153] 组合物中所含的溶剂并无特别限制。具体而言,可以使用N-甲基吡咯烷酮、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、 γ -丁内酯等有机溶剂、水等。

[0154] 组合物可以根据需要包含用于调整粘度的增稠剂。作为增稠剂,可举出羧甲基纤维素、甲基纤维素、羟甲基纤维素、乙基纤维素、聚乙烯醇、聚丙烯酸及其盐、氧化淀粉、磷酸化淀粉、酪蛋白等。

[0155] 组合物可以根据需要混合导电助剂。作为导电助剂,可举出炭黑、石墨、乙炔黑、显示导电性的氧化物、显示导电性的氮化物等。

[0156] 负极的制作中使用的集电体的材质和形状没有特别限制。例如,能够使用由铝、铜、镍、钛、不锈钢等金属或合金构成的带状箔、带状开孔箔、带状网等材料。也可以使用多孔金属(发泡金属)、碳纸等多孔性材料。

[0157] 使用组合物在集电体上形成负极材料层的方法没有特别限定,可以通过金属掩模印刷法、静电涂装法、浸涂法、喷涂法、辊涂法、刮刀法、凹版涂布法、丝网印刷法等公知的方法进行。在将上述负极材料层与集电体一体化的情况下,可以通过辊、压制、它们的组合等

公知的方法来进行。

[0158] 在集电体上形成负极材料层后,可以进行热处理(干燥)。通过进行热处理,从而负极材料层中所含的溶剂被除去,由粘合剂的固化带来的高强度化推进,能够提高粒子间以及粒子与集电体间的密合性。为了防止处理中的集电体的氧化,热处理可以在氦、氩、氮等非活性气氛中或真空气氛中进行。

[0159] 在集电体上形成负极材料层后,可以进行压制处理。通过进行压制处理,能够调整负极的电极密度。负极的电极密度没有特别限制,可以为 $1.5\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.9\text{g}/\text{cm}^3$,也可以为 $1.6\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 。电极密度越高,负极的体积容量越高,负极材料层对集电体的密合性提高,存在循环特性提高的倾向。压制处理优选在进行热处理之前进行。

[0160] 通过上述方法制造的锂离子二次电池可以具备通过上述方法制作的负极、正极和电解质。锂离子二次电池例如可以设为负极与正极以隔着隔膜相对的方式配置,且注入有包含电解质的电解液的构成。

[0161] 正极可以与负极同样地在集电体表面上形成正极层而制作。作为集电体,可以使用由铝、钛、不锈钢等金属或合金构成的带状箔、带状开孔箔、带状网等材料。

[0162] 正极层中所含的正极材料没有特别限制。例如,可以举出能够掺杂或嵌入锂离子的金属化合物、金属氧化物、金属硫化物和导电性高分子材料。进而,可以单独使用或组合使用2种以上的钴酸锂(LiCoO_2)、镍酸锂(LiNiO_2)、锰酸锂(LiMnO_2)以及它们的复合氧化物($\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, $x+y+z=1$, $0<x, 0<y$; $\text{LiNi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$, $0<x\leq 2$)、锂锰尖晶石(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 (M:Co、Ni、Mn、Fe)、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。其中,镍酸锂(LiNiO_2)及其复合氧化物($\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, $x+y+z=1$, $0<x, 0<y$; $\text{LiNi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$, $0<x\leq 2$)由于容量高,因此适合作为正极材料。

[0163] 作为隔膜,可列举以聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃为主成分的无纺布、布、微孔膜及它们的组合。需说明的是,在锂离子二次电池具有正极与负极不接触的结构的情况下,不需要使用隔膜。

[0164] 作为电解液,可以使用将 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSO_3CF_3 等锂盐溶解于碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸亚乙烯酯、氟代碳酸亚乙酯、环戊酮、环丁砜、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、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸甲丁酯、碳酸乙丙酯、碳酸乙丁酯、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、乙酸乙酯等单体或2成分以上的混合物的非水系溶剂中而得的所谓有机电解液。其中,含有氟代碳酸亚乙酯的电解液具有在负极材料的表面形成稳定的SEI(固体电解质界面)的倾向,循环特性显著提高,因此优选。

[0165] 锂离子二次电池的形态没有特别限定,可以举出纸型电池、纽扣型电池、硬币型电池、层叠型电池、圆筒型电池、方型电池等。上述锂离子二次电池用负极材料除了锂离子二次电池以外,还可以适用于以嵌入脱嵌锂离子作为充放电机构的混合电容器等全方面的电化学装置。

[0166] 实施例

[0167] 以下,基于实施例更具体地说明上述实施方式,但上述实施方式并不限定于下述

的实施例。

[0168] [实施例1]

[0169] (成型物的形成)

[0170] 作为骨料,使用未经热处理的平均粒径 $11\mu\text{m}$ 、粒度分布的标准偏差为0.25的生针状焦炭,进而使用以下所示的材料作为原料。骨料和负极材料的平均粒径以及骨料的粒度分布的标准偏差使用利用了激光衍射散射法的粒径分布测定装置(株式会社岛津制作所, SALD-3000)分别测定。骨料的粒度分布的标准偏差是在对数尺度上定义的标准偏差。将以下所示的原料以表1所示的配合比例和条件不加热地混合,制备混合物。接着,将得到的混合物在室温下通过单轴压制机进行成型,得到 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 50\text{mm}$ 的成型物。

[0171] • 骨料…平均粒径 $11\mu\text{m}$ 、粒度分布的标准偏差为0.25的生针状焦炭

[0172] • 粘合剂…淀粉(相对于焦炭100质量份为10质量份)

[0173] • 水(相对于针状焦炭100质量份为33.2质量份)

[0174] 接着,将得到的成型物在氮气气氛中以 $800^{\circ}\text{C} \sim 850^{\circ}\text{C}$ 进行8小时热处理,得到烧成物。然后,将得到的烧成物在 $2600^{\circ}\text{C} \sim 3100^{\circ}\text{C}$ 经30小时进行石墨化,得到石墨化物。将得到的石墨化物进行粉碎,得到实施例1的石墨粉末(锂离子二次电池用负极材料)。

[0175] 将上述工序中得到的成型物的密度(g/cm^3)、烧成物的密度(g/cm^3)和石墨化物的密度(g/cm^3)分别示于表1。

[0176] (弯曲试验力的评价)

[0177] 如下测定成型物的弯曲试验力(N)。

[0178] 具体而言,使用表1所示的组成的混合物,在室温下成型,得到 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 50\text{mm}$ 的成型物。将得到的成型物的密度(g/cm^3)示于表1。使用所制作的成型物和株式会社岛津制作所制的Autograph,在试验速度 $10\text{mm}/\text{分钟}$ 和支点间距离 7mm 的条件下进行3点弯曲试验,测定破坏所需的弯曲试验力(N)。

[0179] 将结果示于表1。

[0180] (成型性的评价)

[0181] 与实施例1同样地制作3个成型物。对于制作的3个成型物中在搬运时产生大于或等于 1mm 的缺损的成型物的个数进行评价。在个数为0的情况下,意味着所制作的任一成型物均不具有上述那样的缺损,在个数为3的情况下,意味着所制作的全部成型物均具有上述那样的缺损。

[0182] 将结果示于表1。

[0183] (大型成型性的评价)

[0184] 将得到的混合物在室温下成型,得到 $150\text{mm} \times 300\text{mm} \times 100\text{mm}$ 的大型成型物。对于得到的大型成型物,在不产生大的龟裂、大的缺损等而能够用双手抬起成型体的情况下,评价为能够大型成型,在要用双手抬起成型体时,产生大的龟裂、大的缺损等的情况下,或者在无法用双手抬起成型体的情况下,评价为不能大型成型。

[0185] (残碳率的计算)

[0186] 基于下式算出残碳率。在使用淀粉作为粘合剂的情况下,将来自粘合剂的碳质量设为投入量的20质量%,在使用焦油沥青作为粘合剂的情况下,将来自粘合剂的碳质量设为投入量的50质量%。

[0187] 残碳率(%) = [来源于粘合剂的碳质量/(来源于粘合剂的碳质量+来源于焦炭的碳质量)] × 100

[0188] [实施例2~8]

[0189] (成型物的形成)

[0190] 在实施例2~8中,使用将实施例1中使用的生针状焦炭在氮气气氛中以800℃~850℃热处理8小时而制作的烧成针状焦炭。进而,使用以下所示的材料作为原料。将以下所示的原料以表1所示的配合比例和条件不加热地混合,制备混合物。接着,使用所得混合物,通过与实施例1同样的操作,得到实施例2~8的石墨粉末(锂离子二次电池用负极材料)。将得到的成型物的密度(g/cm³)、烧成物的密度(g/cm³)和石墨化物的密度(g/cm³)分别示于表1。

[0191] • 骨料…平均粒径10μm、粒度分布的标准偏差为0.24的针状焦炭

[0192] • 粘合剂…淀粉(表1所示的配合量)

[0193] • 水(表1所示的配合量)

[0194] [实施例9]

[0195] 除了将实施例1中的水的量变更为表1所示的量以外,与实施例1同样地操作,得到实施例9的石墨粉末(锂离子二次电池用负极材料)。将得到的成型物的密度(g/cm³)、烧成物的密度(g/cm³)和石墨化物的密度(g/cm³)分别示于表1。

[0196] [实施例10和11]

[0197] 除了将实施例1中的水的量变更为表1所示的量,将混炼时间变更为表1所示的时间,并且将成型方法变更为挤出成型以外,与实施例1同样地操作,得到实施例10和11的石墨粉末(锂离子二次电池用负极材料)。将得到的成型物的密度(g/cm³)、烧成物的密度(g/cm³)和石墨化物的密度(g/cm³)分别示于表1。

[0198] 对于实施例2~11中所得的成型物,进行与实施例1相同的评价。将结果示于表1。表中的“-”表示无数据。

[0199] [比较例1]

[0200] (成型物的形成)

[0201] 作为骨料,使用未经热处理的平均粒径11μm、粒度分布的标准偏差为0.25的生针状焦炭,进而使用以下所示的材料作为原料。将以下所示的原料以表2所示的配合比例和条件一边在140℃一边加热并混合,制备混合物。接着,使用所得的混合物,通过与实施例1同样的操作,得到比较例1的石墨粉末(锂离子二次电池用负极材料)。将得到的成型物的密度(g/cm³)、烧成物的密度(g/cm³)和石墨化物的密度(g/cm³)分别示于表2。

[0202] • 骨料…平均粒径11μm、粒度分布的标准偏差为0.25的生针状焦炭

[0203] • 粘合剂…焦油沥青(相对于焦炭100质量份为10质量份)

[0204] • 芳香族化合物…含甲基萘的添加剂(芳香族化合物的合计含有率大于或等于77质量%,相对于焦炭100质量份为3质量份)

[0205] 对于比较例1中得到的成型物,进行与实施例1同样的评价。将结果示于表2。

[0206] [比较例2和3]

[0207] (成型物的形成)

[0208] 在比较例2和3中,与实施例2~8同样地使用煅烧针状焦炭作为骨料。进而,将以下

所示的原料以表2所示的配合比例和条件在140℃一边加热一边混合,制备混合物。接着,使用所得的混合物,通过与比较例1同样的操作,得到比较例2和3的石墨粉末(锂离子二次电池用负极材料)。将得到的成型物的密度(g/cm³)、烧成物的密度(g/cm³)和石墨化物的密度(g/cm³)分别示于表2。

[0209] • 骨料…平均粒径10μm、粒度分布的标准偏差为0.24的针状焦炭

[0210] • 粘合剂…焦油沥青(相对于焦炭100质量份为10质量份)

[0211] • 芳香族化合物…含甲基萘的添加剂(芳香族化合物的合计含有率大于或等于77质量%,相对于焦炭100质量份为3质量份或7质量份)

[0212] [比较例4]

[0213] 在比较例2中不使用芳香族化合物,将焦油沥青的量变更为表2所示的量,并且将成型方法变更为挤出成型,除此以外,与比较例2同样地操作,得到比较例4的石墨粉末(锂离子二次电池用负极材料)。将得到的成型物的密度(g/cm³)、烧成物的密度(g/cm³)和石墨化物的密度(g/cm³)分别示于表2。

[0214] 对于比较例2~4中得到的成型物,进行与实施例1同样的评价。将结果示于表2。表中的“-”表示无数据。

[0215] [表1]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11
粘合剂	淀粉	淀粉	淀粉	淀粉	淀粉	淀粉	淀粉	淀粉	淀粉	淀粉	淀粉
溶剂	水	水	水	水	水	水	水	水	水	水	水
焦炭的煅烧	无	有	有	有	有	有	有	有	无	无	有
焦炭(质量份)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
淀粉(质量份)	10	10	20	30	10	10	10	10	10	10	10
水(质量份)	33.2	30	30	30	23.3	36.7	30	30	50	54	30
焦油沥青(质量份)											
芳香族化合物(质量份)											
残碳率(%)	1.96	1.96	3.85	5.66	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96
混炼时间(分钟)	6	3	3	3	3	3	1	15	6	10	10
加热	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无
成型方法	单轴压制	单轴压制	单轴压制	单轴压制	单轴压制	单轴压制	单轴压制	单轴压制	单轴压制	挤出成型	挤出成型
成型物的密度(g/cm ³)	1.01	1.46	1.35	1.31	1.28	1.50	1.37	1.52	1.26	1.30	1.65
弯曲试验力(N)	1.18	2.13	2.17	2.43	1.03	2.40	1.63	2.31	2.30	—	—
成型性(缺损的个数)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	—
烧成物的密度(g/cm ³)	0.96	1.10	1.03	0.91	1.06	1.03	1.05	1.05	1.04	1.08	1.25
石墨化物的密度(g/cm ³)	1.00	1.10	1.04	0.93	1.06	1.03	1.04	1.10	1.05	1.09	1.25
能否进行大型成型	能	能	能	能	能	能	能	能	能	能	能

[0217] [表2]

[0218]

	比较例	比较例	比较例	比较例
	1	2	3	4
粘合剂	沥青	沥青	沥青	沥青
溶剂	芳香族化合物	芳香族化合物	芳香族化合物	
焦炭的煅烧	无	有	有	有
焦炭(质量份)	100	100	100	100
淀粉(质量份)				
水(质量份)				
焦油沥青(质量份)	10	10	10	37
芳香族化合物(质量份)	3	3	7	
残碳率(%)	4.76	4.76	4.76	15.61
混炼时间(分钟)	1	1	1	1
加热	有	有	有	有
成型方法	单轴压制	单轴压制	单轴压制	挤出成型
成型物的密度(g/cm ³)	0.73	1.12	1.18	1.76
弯曲试验力(N)	0.08	0.18	0.21	—
成型性(缺损的个数)	3	1	1	—
烧成物的密度(g/cm ³)	0.80	1.11	1.14	1.54
石墨化物的密度(g/cm ³)	0.80	1.11	1.15	1.56
能否进行大型成型	不能	不能	能	能

[0219] 实施例1~9中,存在与比较例1~3相比成型物的弯曲试验力(N)优异的倾向,且存在石墨化物的密度也小的倾向。

[0220] 进而,在实施例1~9中,成型物的缺损,且也能够进行大型成型。

[0221] 另外,在采用挤出成型的实施例10和11中,存在与比较例4相比石墨化物的密度小的倾向。进一步,在实施例10和11中,能够进行大型成型。

[0222] 本说明书中记载的所有文献、专利申请和技术标准,与具体且分别记载了各个文献、专利申请和技术标准通过参照而被纳入的情况同程度地,通过参照而被纳入本说明书中。