

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年8月11日(11.08.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/125819 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/587 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
C01B 31/02 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)
C01B 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/053177
- (22) 国際出願日: 2016年2月3日(03.02.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-022640 2015年2月6日(06.02.2015) JP
特願 2015-252325 2015年12月24日(24.12.2015) JP
- (71) 出願人: 東ソー株式会社(TOSOH CORPORATION)
[JP/JP]; 〒7468501 山口県周南市開成町4560
番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 玉城 亮(TAMAKI Ryo); 〒6020841 京都
府京都市上京区梶井町448-5 CONNE
XX SYSTEMS 株式会社内 Kyoto (JP).
塚本 壽(TSUKAMOTO Hisashi); 〒6020841 京都
府京都市上京区梶井町448-5 CONNE
XX SYSTEMS 株式会社内 Kyoto (JP).
川西 秀樹(KAWANISHI Hideki); 〒6020841 京都

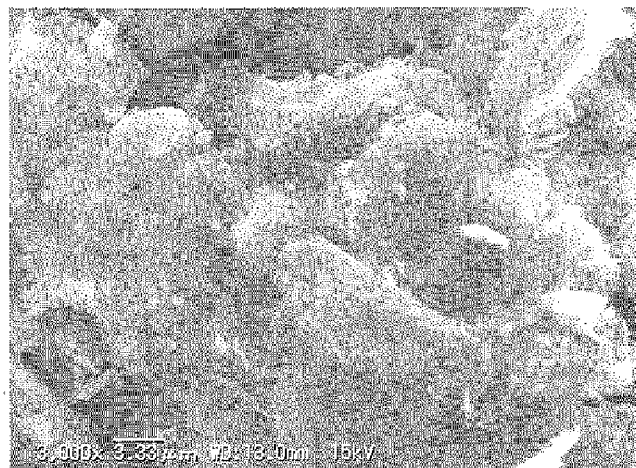
府京都市上京区梶井町448-5 CONNE
XX SYSTEMS 株式会社内 Kyoto (JP).
津吉 徹(TSUYOSHI Toru); 〒2521123 神奈川県
綾瀬市早川2743-1 東ソー株式会社 東京
研究センター内 Kanagawa (JP). 向後 雅則(KO-
HGO Masanori); 〒2521123 神奈川県綾瀬市早川2
743-1 東ソー株式会社 東京研究セン
ター内 Kanagawa (JP). 荒川 太地(ARAKAWA Tai-
chi); 〒2521123 神奈川県綾瀬市早川2743-1
東ソー株式会社 東京研究センター内 Kanagawa
(JP). 三崎 日出彦(MISAKI Hidehiko); 〒2521123
神奈川県綾瀬市早川2743-1 東ソー株式
会社 東京研究センター内 Kanagawa (JP). 阿部
昌則(ABE Masanori); 〒2521123 神奈川県綾瀬市早
川2743-1 東ソー株式会社 東京研究セ
ンター内 Kanagawa (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY CELL AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: リチウム二次電池用複合活物質およびその製造方法



(57) Abstract: Provided are: a composite active material for a lithium secondary cell that enables the fabrication of an electrode material in which volume expansion is limited even after repeated charging and discharging, and enables the fabrication of a lithium secondary cell that exhibits superior cycling characteristics; and a method for manufacturing the same. This composite active material for a lithium secondary cell comprises Si or an Si alloy, and a carbonaceous matter or a carbonaceous matter and a graphite component; wherein the present invention uses: a composite active material for a lithium secondary cell in which the average grain size (D50) of said active material is 1-40 μm , the specific surface area is 0.5-45 m^2/g , the average pore diameter is 10-40 nm, and the open pore volume is 0.06 cm^3/g or less; and a composite active material for a lithium secondary cell including a graphite component, hard carbon, soft carbon, and a cell active material capable of being combined with lithium ions.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2016/125819 A1



ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

充放電を繰り返した後でも体積膨張が抑制された電極材料の作製が可能で、かつ、優れたサイクル特性を示すリチウム二次電池の作製が可能なリチウム二次電池用複合活物質およびその製造方法を提供する。S i または S i 合金と、炭素質物または炭素質物と黒鉛成分とを、含んでなるリチウム二次電池用複合活物質において、該活物質の平均粒径 (D 5 0) が $1 \sim 40 \mu\text{m}$ 、比表面積が $0.5 \sim 45 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径が $10 \sim 40 \text{ nm}$ 、開気孔体積が $0.06 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であるリチウム二次電池用複合活物質及び黒鉛成分、ハードカーボン、ソフトカーボン、及びリチウムイオンと化合可能な電池活物質とを含む、リチウム二次電池用複合活物質を用いる。

明 細 書

発明の名称： リチウム二次電池用複合活物質およびその製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、リチウム二次電池用複合活物質およびその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 電子材料の小型軽量化、および、H E VまたはE Vの開発の進展に伴い、大容量、高速充放電特性、良好なサイクル特性、かつ安全性に優れた電池の開発の要望は益々増大している。なかでも、リチウムイオン二次電池（リチウム二次電池）が最も有望な電池として注目されている。

[0003] しかしながら、優れた性能を示すリチウム二次電池が開発される前提として、各種性能に優れた負極材料、正極材料、電解液、セパレータ、または集電体などが開発され、且つ、それらの特性を十分に生した電池設計がなされなくてはならない。

[0004] なかでも、負極材料は基本的な電池特性を決定するものであるため、充放電容量などの特性がより優れる材料の開発が活発に行われている。例えば、特許文献1では、大充放電容量、高速充放電特性、および良好なサイクル特性を併せ持ったリチウム二次電池の作製が可能なリチウム二次電池用複合活物質、並びに、その製造方法が開示されている。同様に金属元素を添加することで、高い充放電容量を有しながら、タールピッチ由来の炭素質を含ませたリチウム二次電池用複合活物質が開示されている（例えば特許文献2参照）。

[0005] しかし、金属元素を添加したリチウム二次電池用複合活物質は、充放電容量などの特性が優れるが、充放電サイクル寿命が低下し易い問題があった。そのため、ソフトカーボンを含ませた複合活物質により、充放電サイクル寿命を改善した複合活物質も開示されている（例えば特許文献3参照）。

[0006] しかしながら、これらの方法でも長いサイクルを実施した場合には、不可

逆な膨張の抑制は不十分であった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：日本国特許第5 2 2 7 4 8 3 号公報

特許文献2：日本国特許第3 2 8 9 2 3 1 号公報

特許文献3：日本国特許第4 2 8 1 0 9 9 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 一方、近年、電池の使用安全性の点から、充放電を繰り返した後においても電極材料の体積が膨張しないことが求められている。電極材料の体積膨張が大きいと、電解液の液漏れの発生や、電池の寿命の低下が引き起こされる。また、近年、電池材料に対する要求特性が非常に高まってきており、サイクル特性に対する要求水準もより一層高まっている。

[0009] 本発明者らは、上述した特許文献1に記載の製造方法に従って、リチウムイオンと化合可能な電池活物質としてシリコンを含むリチウム二次電池用複合活物質を製造して、得られたリチウム二次電池用複合活物質を含む電極材料（例えば、負極材料）の膨張特性について評価を行ったところ、数サイクル後にはリチウムとシリコンの合金化に伴う理論的な膨張以上の不可逆的な大きな体積の膨張が認められ、更なる改良が必要であることを知見した。また、サイクル特性に関しては、従来の要求レベルは満たすものの、昨今のより高い要求レベルを満たしておらず、更なる改良が必要であった。

[0010] 本発明は、上記実情に鑑みて、充放電を繰り返した後でも体積膨張が抑制された電極材料の作製が可能で、かつ、優れたサイクル特性を示すリチウム二次電池の作製が可能なりチウム二次電池用複合活物質およびその製造方法を提供することを課題とする。

[0011] また、本発明は、上記リチウム二次電池用複合活物質を含むリチウム二次電池を提供することも課題とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、従来技術について鋭意検討を行った結果、以下の構成によって上記課題を解決できることを見出した。

[0013] すなわち本発明は、以下の要旨を有するものである。

(1) SiまたはSi合金と、炭素質物または炭素質物と黒鉛成分とを、含んでなるリチウム二次電池用複合活物質において、該活物質の平均粒径(D50)が $1\sim40\mu\text{m}$ 、比表面積が $0.5\sim45\text{m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径が $10\sim40\text{nm}$ 、開気孔体積が $0.06\text{cm}^3/\text{g}$ 以下であるリチウム二次電池用複合活物質。

(2) 前記SiまたはSi合金の平均粒径(D50)が $0.01\sim5\mu\text{m}$ であり、炭素質物が少なくとも活物質表面を覆っている(1)に記載のリチウム二次電池用複合活物質。

(3) 前記SiまたはSi合金が、炭素質物と共に $0.2\mu\text{m}$ 以下の厚みの黒鉛薄層の間に挟まった構造であり、その構造が積層および／または網目状に広がっており、該黒鉛薄層が活物質粒子の表面付近で湾曲して活物質粒子を覆っており、最外層の表面を炭素質物が覆っている(1)又は(2)に記載のリチウム二次電池用複合活物質。

(4) 黒鉛成分、ハードカーボン、ソフトカーボン、及びリチウムイオンと化合可能な電池活物質を含む、リチウム二次電池用複合活物質。

(5) リチウムイオンと化合可能な電池活物質の平均粒径(D50)が $0.01\sim0.6\mu\text{m}$ 、D90が $0.01\sim1.0\mu\text{m}$ であり、BET法によるBET比表面積が $40\sim300\text{m}^2/\text{g}$ である(4)に記載のリチウム二次電池用複合活物質。

(6) 黒鉛成分15～65質量部、ハードカーボン5～40質量部、ソフトカーボン5～60質量部、リチウムイオンと化合可能な電池活物質5～80質量部である(4)又は(5)に記載のリチウム二次電池用複合活物質。

(7) 該黒鉛成分は、ICP発光分光分析法による26元素(Al、Ca、Cr、Fe、K、Mg、Mn、Na、Ni、V、Zn、Zr、Ag、As

、Ba、Be、Cd、Co、Cu、Mo、Pb、Sb、Se、Th、Ti、U)の不純物半定量値より求めた純度が99.9%以上(1000ppm以下)で酸素フラスコ燃焼法によるイオンクロマトグラフィー(IC)測定法によるS量が0.3重量%以下、及び／又はBET比表面積40m²/g以下である(1)～(6)のいずれかに記載のリチウム二次電池用複合活物質。

(8) 前記SiまたはSi合金の含有量が10～80質量部、前記炭素質物の含有量が90～10質量部である(1)～(3)、(7)のいずれかに記載のリチウム二次電池用複合活物質。

(9) 前記SiまたはSi合金の含有量が10～60質量部、前記炭素質物の含有量が5～60質量部、前記黒鉛成分の含有量が20～80質量部である(1)～(3)、(7)のいずれかに記載のリチウム二次電池用複合活物質。

(10) リチウムイオンと化合可能な電池活物質が、0.2μm以下の厚みの黒鉛薄層の間に挟まれた構造であり、その構造が積層および／または網目状に広がっており、該黒鉛薄層が活物質粒子の表面付近で湾曲して活物質粒子を覆っている(4)～(7)のいずれかに記載のリチウム二次電池用複合活物質。

(11) SiまたはSi合金、炭素前駆体、必要に応じて黒鉛成分を混合する工程と、造粒・圧密化する工程と、混合物を粉砕および球形化処理して略球状の複合粒子を形成する工程と、該複合粒子を不活性雰囲気中で焼成する工程と、炭素前駆体と該複合粒子もしくは焼成粉とを混合する工程及びその混合物を不活性雰囲気中で加熱する事で炭素膜を焼成粉もしくは炭素被覆した複合粒子を得る工程を含む(1)～(3)、(7)～(9)のいずれかに記載のリチウム二次電池用複合活物質の製造方法。

(12) (11)で得られた炭素被覆した複合粒子、球形化した複合粒子もしくは焼成粉と炭素前駆体とを不活性雰囲気中で焼成し炭素膜を複合粒子もしくは焼成粉の内外に被覆する工程を行う(11)に記載のリチウム二次電池用複合活物質の製造方法。

(13) 気相で被覆する工程の後、粉碎および球形処理した粉体もしくは焼成粉もしくは炭素被覆した粉体を風力分級する工程を行う(11)又は(12)に記載のリチウム二次電池用複合活物質の製造方法。

(14) 複合粒子及び焼成粉を炭素前駆体と共に不活性雰囲気中で焼成する工程及び炭素前駆体を不活性雰囲気中で加熱する事で炭素膜を焼成粉もしくは炭素被覆した複合粒子もしくは炭素被覆した焼成粉の内外に気相で被覆する工程の温度が、それぞれ300～1200℃である(11)～(13)のいずれかに記載のリチウム二次電池用複合活物質の製造方法。

(15) 黒鉛成分、および、リチウムイオンと化合可能な電池活物質を含む第1混合物に球形化処理を施す球形化工程と、

球形化処理が施された前記第1混合物に対して加熱処理を施す第1加熱工程と、

前記第1加熱工程で得られた焼成物とソフトカーボンの前駆体とを混合して第2混合物を得る混合工程と、

前記第2混合物に対して加熱処理を施す第2加熱工程と、を有する(4)～(7)、(10)のいずれかに記載のリチウム二次電池用複合活物質の製造方法。

(16) 黒鉛成分、および、リチウムイオンと化合可能な電池活物質を含む第1混合物に球形化処理を施す球形化工程と、

球形化処理が施された第1混合物とソフトカーボンの前駆体とを混合して第3混合物を得る混合工程と、

前記第3混合物に対して加熱処理を施す加熱工程と、を有する(4)～(7)、(10)いずれかに記載のリチウム二次電池用複合活物質の製造方法。

(17) 黒鉛成分、ハードカーボン、ソフトカーボンの前駆体、及びリチウムイオンと化合可能な電池活物質を含む第4混合物に球形化処理を施す球形化工程と、

球形化処理が施された前記第4混合物に対して加熱処理を施す加熱工程と

、を有する（４）～（７）、（１０）のいずれかに記載のリチウム二次電池用複合活物質の製造方法。

（１８） 前記ソフトカーボンの前駆体が、石炭系ピッチ、石油系ピッチ、メソフェーズピッチ、コークス、低分子重質油、およびそれらの誘導体からなる群から選択される少なくとも１つである（１５）～（１７）のいずれかに記載のリチウム二次電池用複合活物質の製造方法。

（１９） 前記、第２～４混合物に対して、加熱処理を施す加熱工程において、加熱温度４００℃以上、昇温速度を１℃／min以上にする（１５）～（１８）のいずれかに記載のリチウム二次電池用複合活物質の製造方法。

（２０） （１）～（１０）のいずれかに記載のリチウム二次電池用複合活物質を含むリチウム二次電池。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、充放電を繰り返した後でも体積膨張が抑制された電極材料の作製が可能で、かつ、優れたサイクル特性を示すリチウム二次電池の作製が可能なりチウム二次電池用複合活物質およびその製造方法を提供することができる。

[0015] また、本発明によれば、上記リチウム二次電池用複合活物質を含むリチウム二次電池を提供することもできる。

図面の簡単な説明

[0016] [図１]本発明の実施例１で製造した複合活物質のSEM像である。

[図２]本発明の実施例１で製造した複合活物質の断面SEM像である。

[図３]本発明の実施例３で製造した複合活物質の断面SEM像である。

[図４]本発明の実施例４で製造した複合活物質の断面SEM像である。

[図５]本発明の実施例５で製造した複合活物質の断面SEM像である。

[図６]本発明の実施例６で製造した複合活物質の断面写真である。

[図７]本発明の比較例４で製造した複合活物質の断面写真である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下に、本発明のリチウム二次電池用複合活物質およびその製造方法につ

いて詳述する。

[0018] 本発明のリチウム二次電池用複合活物質は、SiまたはSi合金と、炭素質物または炭素質物と黒鉛成分とを、含んでなるリチウム二次電池用複合活物質において、該活物質の平均粒径（D50）が1～40 μ m、比表面積が0.5～45m²/g、平均細孔径が10～40nm、開気孔体積が0.06cm³/g以下であるリチウム二次電池用複合活物質（活物質A）及び黒鉛成分、ハードカーボン、ソフトカーボン、及びリチウムイオンと化合可能な電池活物質を含むリチウム二次電池用複合活物質（活物質B）である。

[0019] 最初に活物質A及びその製造方法について説明する。

[0020] 活物質AでいうSiとは、純度が98重量%程度の汎用グレードの金属シリコン、純度が2～4Nのケミカルグレードの金属シリコン、塩素化して蒸留精製した4Nより高純度のポリシリコン、単結晶成長法による析出工程を経た超高純度の単結晶シリコン、もしくはそれらに周期表13族もしくは15族元素をドーピングして、p型またはn型としたもの、半導体製造プロセスで発生したウエハの研磨や切断の屑、プロセスで不良となった廃棄ウエハなど、汎用グレードの金属シリコン以上の純度のものであれば特に限定されない。

[0021] 活物質AでいうSi合金とは、Siが主成分の合金である。前記Si合金において、Si以外に含まれる元素としては、周期表2～15族の元素の一つ以上が好ましく、合金に含まれる相の融点が900℃以上となる元素の選択および／または添加量が好ましい。

[0022] 活物質Aのリチウム二次電池用複合活物質において、Si化合物の平均粒径（D50）は0.01～5 μ mが好ましく、さらに好ましくは0.01～1 μ mであり、特に好ましくは0.05～0.6 μ mである。0.01 μ mより小さいと、表面酸化による容量や初期効率の低下が激しく、5 μ mより大きいと、リチウム挿入による膨張で割れが激しく生じ、サイクル劣化が激しくなりやすい。なお、平均粒径（D50）はレーザー粒度分布計で測定した体積平均の粒子径である。

- [0023] Si化合物の含有量は10～80質量部が好ましく、15～50質量部が特に好ましい。Si化合物の含有量が10質量部未満の場合、従来の黒鉛に比べて十分に大きい容量が得られず、80質量部より大きい場合、サイクル劣化が激しくなりやすい。
- [0024] 活物質Aでいう炭素質物とは、非晶質もしくは微結晶の炭素物質であり、2000℃を超える熱処理で黒鉛化する易黒鉛化炭素（ソフトカーボン）と、黒鉛化しにくい難黒鉛化炭素（ハードカーボン）が挙げられる。
- [0025] ハードカーボンは、樹脂または樹脂組成物などの前駆体を炭化処理して得ることが好ましい。炭化処理することで、樹脂または樹脂組成物が炭化処理され、リチウムイオン二次電池用炭素材として用いることができる。ハードカーボンの原材料（前駆体）となる、樹脂又は樹脂組成物としては、高分子化合物など（例えば、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂）が挙げられる。熱硬化性樹脂としては特に限定されず、例えば、ノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂などのフェノール樹脂；ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂などのエポキシ樹脂；メラミン樹脂；尿素樹脂；アニリン樹脂；シアネート樹脂；フラン樹脂；ケトン樹脂；不飽和ポリエステル樹脂；ウレタン樹脂などが挙げられる。また、これらが種々の成分で変性された変性物を用いることもできる。
- [0026] また、熱可塑性樹脂としては、特に限定されず、例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、アクリロニトリルスチレン（AS）樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS）樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリフェニレンエーテル、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイド、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトンなどが挙げられる。
- [0027] これらのうち1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。
- [0028] これらの中でも特に好ましいハードカーボンの原材料（前駆体）は、ノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂などのフェノール樹脂

等が挙げられる。

[0029] ハードカーボンの前駆体の形状は特に制限されず、粉状、板状、粒状、繊維状、塊状、球状など、あらゆる形状のものが使用可能である。これらの前駆体は、各種成分を混合する際に使用する溶剤に溶解することが好ましい。

[0030] 使用されるハードカーボンの前駆体の重量平均分子量としては、活物質 A の効果がより優れる点で 1000 以上が好ましく、1,000,000 以下がより好ましい。

[0031] ソフトカーボンは、樹脂または樹脂組成物などの前駆体を炭化処理して得ることが好ましい。炭化処理することで、樹脂または樹脂組成物が炭化処理され、リチウムイオン二次電池用炭素材として用いることができる。ソフトカーボンの原材料（前駆体）となる、樹脂又は樹脂組成物としては、特に限定されず、石炭系ピッチ（例えば、コールタールピッチ）、石油系ピッチ、メソフェーズピッチ、コークス、低分子重質油、またはそれらの誘導体などが挙げられ、石炭系ピッチ（例えば、コールタールピッチ）、石油系ピッチ、メソフェーズピッチ、コークス、低分子重質油、またはそれらの誘導体などが好ましい。なかでも、活物質 A の効果がより優れる点で、石炭系ピッチなどの前駆体から得られるソフトカーボンが好ましい。

[0032] ソフトカーボンの前駆体の形状は特に制限されず、粉状、板状、粒状、繊維状、塊状、球状など、あらゆる形状のものが使用可能である。これらの前駆体は、各種成分を混合する際に使用する溶剤に溶解することが好ましい。

[0033] 使用されるソフトカーボンの前駆体の重量平均分子量としては、活物質 A の効果がより優れる点で 1000 以上が好ましく、1,000,000 以下がより好ましい。

[0034] 活物質 A のリチウム二次電池用複合活物質において、炭素質物が含まれる場合、炭素質物の含有量は 90～10 質量部が好ましく、60～10 質量部が特に好ましい。炭素質物の含有量が 10 質量部未満の場合、炭素質物が Si 化合物を覆うことができず、導電パスが不十分となって容量劣化が激しく起こりやすく、90 質量部より大きい場合、容量が十分に得られない。

- [0035] 黒鉛成分としては、天然黒鉛材、人造黒鉛等が挙げられ、その中でも通常グラファイトと呼ばれる天然黒鉛を薄片化した薄片化黒鉛が好ましい。
- [0036] 本明細書においては、薄片化黒鉛とは、グラフェンシートの積層数が400層以下の黒鉛を意図する。なお、グラフェンシートは主にファンデルワールス力によって互いに結合している。
- [0037] 薄片化黒鉛におけるグラフェンシートの積層数は、リチウムイオンと化合可能な電池活物質と薄片化黒鉛とがより均一に分散し、リチウム二次電池用複合活物質を用いた電池材料の膨張がより抑制される、および／または、リチウム二次電池のサイクル特性がより優れる点で、300層以下が好ましく、200層以下がより好ましく、150層以下がさらに好ましい。取り扱い性の点からは、5層以上が好ましい。
- [0038] なお、薄片化黒鉛におけるグラフェンシートの積層数は透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて測定することができる。
- [0039] 薄片化黒鉛の平均厚みは、活物質Aの効果がより優れる点で、40nm以下が好ましく、22nm以下がより好ましい。下限は特に制限されないが、製造手順が煩雑になることから、通常、4nm以上である場合が多い。
- [0040] なお、上記平均厚みの測定方法としては、電子顕微鏡観察（TEM）によって薄片化黒鉛を観察し、薄片化黒鉛中の積層したグラフェンシートの層の厚みを10個以上測定して、その値を算術平均することによって、平均厚みを得られる。
- [0041] 薄片化黒鉛は、黒鉛化合物をその層面間において剥離し薄片化して得られる。
- [0042] 薄片化黒鉛としては、例えば、いわゆる膨張黒鉛が挙げられる。
- [0043] 膨張黒鉛中には、黒鉛が含まれており、例えば、鱗片状黒鉛を濃硫酸や硝酸や過酸化水素水等で処理し、グラフェンシートの間隙にこれら薬液をインターカレートさせ、さらに加熱してインターカレートされた薬液が気化する際にグラフェンシートの間隙を広げることによって得られる。なお、後述するように、膨張黒鉛を出発原料として所定のリチウム二次電池用複合活物質

を製造することができる。つまり、リチウム二次電池用複合活物質中の黒鉛成分として、膨張黒鉛を使用することもできる。

[0044] また、黒鉛成分として、球形化処理が施された膨張黒鉛も挙げられる。球形化処理の手順は後段で詳述する。なお、後述するように、膨張黒鉛に球形化処理を実施する際には、他の成分（例えば、ハードカーボン及びソフトカーボンの前駆体、リチウムイオンと化合可能な電池活物質など）と共に、球形化処理が実施されてもよい。

[0045] なお、黒鉛成分の比表面積は特に制限されないが、活物質 A の効果がより優れる点で、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましい。上限は特に制限されないが、製造の手順が煩雑となり、合成が困難な点で、比表面積は $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましい。

[0046] なお、黒鉛成分の比表面積は、窒素吸着による BET 法（JIS Z 8830、一点法）を用いて測定したものである。

[0047] 黒鉛成分は、純度 99.9 重量%以上、若しくは不純物量 1000 ppm 以下であり、S 量が 0.3 重量%以下及び／又は BET 比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。純度が 99.9 重量%よりも少なく、若しくは不純物量が 1000 ppm よりも多いと、不純物由来の SEI 形成による不可逆容量が多くなるため、初回の充電容量に対する放電容量である初回充放電効率が低くなる傾向がある。また、S 量が 0.3 重量%よりも高くなると同様に不可逆容量が高くなるため、初回充放電効率が低くなる。さらに好ましくは、S 量が 0.1 重量%以下が好ましい。黒鉛成分の BET 比表面積が $40\text{ m}^2/\text{g}$ よりも高いと、電解液との反応する面積が多くなるため、初回充放電効率が低くなる。

[0048] 不純物の測定は、ICP 発光分光分析法により、以下の 26 元素（Al、Ca、Cr、Fe、K、Mg、Mn、Na、Ni、V、Zn、Zr、Ag、As、Ba、Be、Cd、Co、Cu、Mo、Pb、Sb、Se、Th、Tl、U）の不純物半定量値により測定する。また、S 量は、酸素フラスコ燃焼法で燃焼吸収処理した後、フィルター濾過してイオンクロマトグラフィー

(I C) 測定により行う。

[0049] 活物質Aのリチウム二次電池用複合活物質において、炭素質物と黒鉛成分が含まれる場合、各々の含有量は5～60質量部と20～80質量部の割合が好ましく、10～55質量部と30～70質量部の割合が特に好ましい。炭素質物の含有量が5質量部未満の場合、炭素質物がSi化合物および黒鉛を覆うことができず、Si化合物と黒鉛との接着が不十分となり、活物質粒子の形成が困難となりやすい。また、60質量部より大きい場合、導電性が炭素質物より高い黒鉛の効果が十分に引き出されない。一方、黒鉛成分の含有量が20質量部未満の場合、炭素質物より高い導電性を有する黒鉛の効果が十分でなく、80質量部より多い場合、従来の黒鉛に比べて十分に大きい容量が得られない。

[0050] 活物質Aの粒径(D50:50%体積粒径)は特に制限されないが、活物質Aの効果がより優れる点で、2～40 μ mが好ましく、5～35 μ mがより好ましく、5～30 μ mがさらに好ましい。

[0051] なお、粒径(D90:90%体積粒径)は特に制限されないが、活物質Aの効果がより優れる点で、10～75 μ mが好ましく、10～60 μ mがより好ましく、20～45 μ mがさらに好ましい。

[0052] さらに、粒径(D10:10%体積粒径)は特に制限されないが、活物質Aの効果がより優れる点で、1～20 μ mが好ましく、2～10 μ mがより好ましい。

[0053] D10、D50およびD90は、レーザー回折散乱法により測定した累積粒度分布の微粒側から累積10%、累積50%、累積90%の粒径にそれぞれ該当する。

[0054] なお、測定に際しては、リチウム二次電池用複合活物質を液体に加えて超音波などを利用しながら激しく混合し、作製した分散液を装置にサンプルとして導入し、測定を行う。液体としては作業上、水やアルコール、低揮発性の有機溶媒を用いることが好ましい。この時、得られる粒度分布図は正規分布を示すことが好ましい。

- [0055] 活物質Aのリチウム二次電池用複合活物質は、比表面積が $0.5 \sim 45 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、好ましくは $0.5 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは $0.5 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ である。この範囲とすることにより電解液との接触及び充放電により活物質表面に形成される固体電解質層（SEI）を抑制し、初回クーロン効率と容量維持率を改善できる。
- [0056] また、平均細孔径が $10 \sim 40 \text{ nm}$ であり、好ましくは $10 \sim 30 \text{ nm}$ 、特に好ましくは $10 \sim 20 \text{ nm}$ である。また開気孔体積が $0.06 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であり、好ましくは $0.04 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、特に好ましくは $0.02 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。平均細孔径及び開気孔体積をこの範囲とすることにより活物質内部への電解液侵入を抑制し、容量維持率、過膨張率を改善できる。
- [0057] リチウム二次電池用複合活物質の比表面積（BET比表面積）、平均細孔径、開気孔体積の測定方法は、試料を 300°C で30分真空乾燥後、窒素吸着多点法で測定する。
- [0058] 活物質Aにおいては、電池活物質が $0.2 \mu\text{m}$ 以下の厚みの黒鉛薄層の間に挟まった構造であり、その構造が積層および／または網目状に広がっており、黒鉛薄層が活物質粒子の表面付近で湾曲して活物質粒子を覆っていることが好ましい。
- [0059] 厚みが $0.2 \mu\text{m}$ を超えると黒鉛薄層の電子伝達効果が薄まる。黒鉛薄層を断面で見て線状の場合、その長さはリチウム二次電池用複合活物質粒子のサイズの半分以上あることが電子伝達に好ましく、リチウム二次電池用複合物質粒子のサイズと同等程度であることがさらに好ましい。黒鉛薄層が網目状の場合、黒鉛薄層の網が活物質粒子のサイズの半分以上に渡って繋がっていることが電子伝達に好ましく、活物質粒子のサイズと同等程度であることがさらに好ましい。
- [0060] 活物質Aにおいては、黒鉛薄層が活物質粒子の表面付近で湾曲して活物質粒子を覆うことが好ましい。そのような形状にすることで、黒鉛薄層端面から電解液が侵入して、電池活物質や黒鉛薄層端面と電解液が直接接して、充放電時に反応物が形成され、効率が下がるというリスクが低減する。

[0061] 活物質Aのリチウム二次電池用複合活物質の製造方法は、S i またはS i 合金、炭素前駆体、必要に応じて黒鉛成分を混合する工程と、造粒・圧密化する工程と、混合物を粉砕および球形化处理して略球状の複合粒子を形成する工程と、該複合粒子を不活性雰囲気中で焼成する工程と、炭素前駆体と該複合粒子もしくは焼成粉とを混合する工程及びその混合物を不活性雰囲気中で加熱する事で炭素膜を焼成粉もしくは炭素被覆した複合粒子を得る工程含むものである。

[0062] 原料であるS i 化合物は、平均粒径（D₅₀）が0.01～5 μmの粉末を使用することが好ましい。所定の粒子径のS i 化合物を得るためには、上述のS i 化合物の原料（インゴット、ウエハ、粉末などの状態）を粉砕機で粉砕し、場合によっては分級機を用いる。インゴット、ウエハなどの塊の場合、最初はジョークラッシャー等の粗粉砕機を用いて粉末化することができる。その後、例えば、ボール、ビーズなどの粉砕媒体を運動させ、その運動エネルギーによる衝撃力や摩擦力、圧縮力を利用して被砕物を粉砕するボールミル、媒体攪拌ミルや、ローラによる圧縮力を利用して粉砕を行うローラミルや、被砕物を高速で内張材に衝突もしくは粒子相互に衝突させ、その衝撃による衝撃力によって粉砕を行うジェットミルや、ハンマー、ブレード、ピンなどを固設したローターの回転による衝撃力を利用して被砕物を粉砕するハンマーミル、ピンミル、ディスクミルや、剪断力を利用するコロイドミルや高圧湿式対向衝突式分散機「アルティマイザー」などを用いて微粉砕することができる。

[0063] 粉砕は、湿式、乾式共に用いることができる。さらに微粉砕するには、例えば、湿式のビーズミルを用い、ビーズの径を段階的に小さくすること等により非常に細かい粒子を得ることができる。また、粉砕後に粒度分布を整えるため、乾式分級や湿式分級もしくはふるい分け分級を用いることができる。乾式分級は、主として気流を用い、分散、分離（細粒子と粗粒子の分離）、捕集（固体と気体の分離）、排出のプロセスが逐次もしくは同時に行われ、粒子相互間の干渉、粒子の形状、気流の乱れ、速度分布、静電気の影響な

どで分級効率を低下させないように、分級をする前に前処理（水分、分散性、湿度などの調整）を行うか、使用される気流の水分や酸素濃度を調整して行う。乾式で分級機が一体となっているタイプでは、一度に粉碎、分級が行われ、所望の粒度分布とすることが可能となる。

[0064] 別の所定の粒子径のS i化合物を得る方法としては、プラズマやレーザー等でS i化合物を加熱して蒸発させ、不活性雰囲気中で凝固させて得る方法、ガス原料を用いてCVDやプラズマCVD等で得る方法があり、これらの方法は0.1 μm 以下の超微粒子を得るのに適している。

[0065] 原料の炭素前駆体としては、炭素を主体とする炭素系化合物で、不活性雰囲気中での熱処理により炭素質物になるものであれば特に限定はなく、前記易黒鉛化炭素（ソフトカーボン）、黒鉛化しにくい難黒鉛化炭素（ハードカーボン）等が挙げられる。

[0066] 原料である黒鉛成分は、天然黒鉛、石油や石炭のピッチを黒鉛化した人造黒鉛等が利用でき、鱗片状、小判状もしくは球状、円柱状もしくはファイバー状等が用いられる。また、それらの黒鉛成分を酸処理、酸化処理した後、熱処理することにより膨張させて黒鉛層間の一部が剥離してアコーディオン状となった膨張黒鉛もしくは膨張黒鉛の粉碎物、または超音波等により層間剥離させたグラフェン等も用いることができる。膨張黒鉛もしくは膨張黒鉛の粉碎物はその他の黒鉛に比べて可とう性に優れており、後述する複合粒子を形成する工程において、粉碎された粒子が再結着して略球状の複合粒子を容易に形成することができる。上記の点で、膨張黒鉛もしくは膨張黒鉛の粉碎物を用いることが好ましい。原料の黒鉛成分は予め混合工程で使用可能な大きさに整えて使用し、混合前の粒子サイズとしては天然黒鉛や人造黒鉛では1～100 μm 、膨張黒鉛もしくは膨張黒鉛の粉碎物、グラフェンでは5 μm ～5 mm程度である。

[0067] これらのS i化合物、炭素前駆体、さらに必要に応じて黒鉛成分との混合は、炭素前駆体が加熱により軟化、液状化するものである場合は、加熱下でS i化合物、炭素前駆体、さらに必要に応じて黒鉛成分を混練することによ

って行うことができる。また、炭素前駆体が溶媒に溶解するものである場合には、溶媒にSi化合物、炭素前駆体、さらに必要に応じて黒鉛成分を投入し、炭素前駆体が溶解した溶液中でSi化合物、炭素前駆体、さらに必要に応じて黒鉛成分を分散、混合し、次いで溶媒を除去することで行うことができる。用いる溶媒は、炭素前駆体を溶解できるものであれば特に制限なく使用できる。例えば、炭素前駆体としてピッチ、タール類を用いる場合には、キノリン、ピリジン、トルエン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、クレオソート油等が使用でき、ポリ塩化ビニルを用いる場合には、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、ニトロベンゼン等が使用でき、フェノール樹脂、フラン樹脂を用いる場合には、エタノール、メタノール等が使用できる。

[0068] 混合方法としては、炭素前駆体を加熱軟化させる場合は、混練機（ニーダー）を用いることができる。溶媒を用いる場合は、上述の混練機その他、ナウターミキサー、レーディゲミキサー、ヘンシェルミキサ、ハイスピードミキサー、ホモミキサー等を用いることができる。また、これらの装置でジャケット加熱したり、その後、振動乾燥機、パドルドライヤーなどで溶媒を除去する。

[0069] これらの装置で、炭素前駆体を固化、または、溶媒除去の過程における攪拌をある程度の時間続けることで、Si化合物、炭素前駆体、さらに必要に応じて黒鉛成分との混合物は造粒・圧密化される。また、炭素前駆体を固化、または溶媒除去後の混合物をローラーコンパクタ等の圧縮機によって圧縮し、解砕機で粗粉碎することにより、造粒・圧密化することができる。これらの造粒・圧密化物の大きさは、その後の粉碎工程での取り扱いの容易さから0.1～5mmが好ましい。

[0070] 造粒・圧密化の方法は、圧縮力を利用して被砕物を粉碎するボールミル、媒体攪拌ミルや、ローラによる圧縮力を利用して粉碎を行うローラミルや、被砕物を高速で内張材に衝突もしくは粒子相互に衝突させ、その衝撃による衝撃力によって粉碎を行うジェットミルや、ハンマー、ブレード、ピンなどを固設したローターの回転による衝撃力を利用して被砕物を粉碎するハンマ

ーミル、ピンミル、ディスクミル等の乾式の粉砕方法が好ましい。また、粉砕後に粒度分布を整えるため、風力分級、ふるい分け等の乾式分級が用いられる。粉砕機と分級機が一体となっているタイプでは、一度に粉砕、分級が行われ、所望の粒度分布とすることが可能となる。

[0071] 造粒・圧密化した混合物を粉砕及び球形化処理を施す方法としては、上述の粉砕方法により粉砕して粒度を整えた後、専用の球形化装置を通す方法と、上述のジェットミルやローターの回転による衝撃力を利用して被砕物を粉砕する方法を繰り返す、もしくは処理時間を延長することで球形化する方法がある。専用の球形化装置としては、ホソカワミクロン社のファカルティ（登録商標）、ノビルタ（登録商標）、メカノフュージョン（登録商標）、日本コークス工業社のCOMPOS I、奈良機械製作所社のハイブリダイゼーションシステム、アーステクニカ社のクリプトロンオーブ、クリプトロンエディ等が挙げられる。

[0072] 上記粉砕および球形化処理を行うことにより、略球状の複合粒子を得ることができる。

[0073] 得られた複合粒子は、アルゴンガスや窒素ガス気流中、もしくは真空などで焼成する。焼成温度は300～1200℃とすることが好ましく、特に好ましくは600～1200℃である。焼成温度が300℃未満であると、炭素前駆体の未熱分解成分の残存により、複合粒子内部の黒鉛層とSi、及び、複合粒子間の電気抵抗が増大するため、放電容量が低下する傾向にある。一方、焼成温度が1200℃を超える場合、Si化合物と炭素前駆体由来の非晶質炭素や黒鉛成分との反応が起こる可能性が強くなり、放電容量の低下が発生する傾向にある。

[0074] また、本発明のリチウム二次電池用複合活物質は、前工程で得られた炭素被覆した複合粒子、球形化した複合粒子もしくは焼成粉と炭素前駆体とを不活性雰囲気中で焼成し炭素膜を複合粒子もしくは焼成粉の内外に被覆する工程を行い、製造することが好ましい。

[0075] 用いる炭素前駆体としては、石炭系ピッチ（例えば、コールタールピッチ

）、石油系ピッチ、メソフェーズピッチ、コークス、低分子重質油等が挙げられる。

[0076] 炭素被覆した複合粒子、球形化した複合粒子もしくは焼成粉と炭素前駆体とを不活性雰囲気中で焼成し炭素膜を複合粒子もしくは焼成粉の内外に被覆する際には、炭素前駆体を坩堝等に入れ、複合粒子と直接接触しないようにした状態で不活性雰囲気中で加熱、もしくは、不活性雰囲気中にメタン、エタン、エチレン、アセチレ、プロピレン等の炭化水素ガスを添加し、加熱する事により、炭素膜を焼成粉もしくは炭素被覆した複合粒子もしくは炭素被覆した焼成粉の内外に気相で被覆することが好ましい。

[0077] さらに、本発明のリチウム二次電池用複合活物質は、気相で炭素膜を被覆する工程の後、もしくは、球形処理した粉体もしくは焼成粉もしくは炭素被覆した粉体を風力分級する工程を行い、製造することが好ましい。

[0078] 風力分級の方法としては、ホソカワミクロン製 ATP-50 のような風力分級装置に粉体を投入し、ローター回転数、や差圧等の運転条件を調整することで、分級される粉体の粒径を制御することが可能である。

[0079] 次に活物質 B 及びその製造方法について説明する。

<黒鉛成分>

黒鉛成分としては、活物質 A の黒鉛成分と同様のものを挙げることができる。

<ハードカーボン>

ハードカーボンとしては、活物質 A の炭素質物におけるハードカーボンと同様のものを挙げることができる。

<ソフトカーボン>

ソフトカーボンとしては、活物質 A の炭素質物におけるソフトカーボンと同様のものを挙げることができる。

<リチウムイオンと化合可能な電池活物質>

リチウムイオンと化合可能な電池活物質（以後、単に「電池活物質」とも称する）は、リチウムイオンと化合して、リチウムイオンを吸蔵および放出

し得る物質（例えば、金属、金属の炭化物、窒化物、酸化物など）であればよい。例えば、リチウムイオンの吸収および放出が可能な金属もしくは非金属、または、リチウムと合金化可能な金属酸化物である。

[0080] 電池活物質は、周期表の13族の元素、周期表の14族の元素、周期表の15族の元素、マグネシウム、および、マンガンからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含有することが好ましく、より具体的には、Si、Sn、Al、Sb、Zn、Bi、Cd、Pb、In、Ag、Ga、Geなどの金属（リチウムと合金化可能な金属）もしくはこれら金属を含む合金（例えば、Si合金、Sb合金、Sn合金、In合金）、または、SnO、SnO₂などの金属酸化物（リチウムと合金化可能な金属酸化物）などが挙げられる。なかでも、得られるリチウム二次電池用複合活物質を用いて得られるリチウム二次電池の放電容量およびサイクル特性がより優れる点で、電池活物質がSi、Sn、Al、Sb、およびInからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含有することが好ましく、Si、Snの元素を含有することがより好ましい。

[0081] なお、該合金については、上記した金属の組み合わせからなる合金の他、リチウムイオンを吸蔵および放出しない金属を含む合金であってもよい。この場合、合金中の上記リチウムと合金化可能な金属の含有量はより多いほうが好ましい。SEM観察で得られる2次電子像で判断する粒子の均一性やサイクル特性などから判断すると、金属含有量の上限は70質量%であることが好ましく、60質量%以下がより好ましい。

[0082] 使用される電池活物質の形状は特に制限されず、粉状、板状、粒状、繊維状、塊状、球状など、あらゆる形状のものが使用可能である。

[0083] 使用される電池活物質の平均粒径（D50）は、0.01~0.6 μm が好ましく、特に好ましくは0.01~0.3 μm である。なお、平均粒径（D50）はレーザー回折法または動的光散乱法で測定した体積平均の粒子径である。

[0084] また、D90は0.01~1.0 μm が好ましく、特に好ましくは0.0

1～0.6 μm である。D90はレーザー回折法又は動的光散乱法による測定された最少粒径値より累積値90%にあたる粒子径である。

[0085] BET法で測定されるBET比表面積は、40～300 m^2/g が好ましく、特に好ましくは70～300 m^2/g である。

[0086] なお、上記所定の平均粒子径の電池活物質を得る方法としては、攪拌槽型攪拌ミル（ビーズミル等）等などの公知の装置を用いて電池活物質の粉砕を行うことによって、上記した粒径の小さい粉末を得ることが可能である。

＜リチウム二次電池用複合活物質（以後、単に複合活物質とも称する）＞

リチウム二次電池用複合活物質（活物質B）には、上述した黒鉛成分、ハードカーボン、ソフトカーボン、および、電池活物質が含まれる。

[0087] 活物質B中における黒鉛成分の含有量は特に制限されないが、活物質Bの効果がより優れる点で、15～65質量部が好ましく、25～55質量部がより好ましく、35～50質量部がさらに好ましい。

[0088] ハードカーボンの含有量は特に制限されないが、活物質Bの効果がより優れる点で、5～40質量部が好ましく、8～30質量部がより好ましい。

[0089] また、ソフトカーボンの含有量は、発明の効果がより優れる点で、5～60質量部が好ましく、15～50質量部がより好ましく、20～40質量部がさらに好ましい。

[0090] 活物質B中における電池活物質の含有量は特に制限されないが、活物質Bの効果がより優れる点で、5～80質量部が好ましく、10～70質量部がより好ましく、15～50質量%がさらに好ましい。

[0091] 活物質Bの形状は特に制限されないが、活物質Bの効果がより優れる点で、略球状の形状を有することが好ましい。なお、略球状とは、粉砕等により生成した粒子の角が取れているもの、球状もしくは回転楕円体形状、円板もしくは小判形状で厚みを有して角が丸いもの、またはそれらが変形したもので角が丸いものなどを含み、その円形度は0.7～1.0である。なお、円形度は走査型電子顕微鏡で撮影した粒子像を画像解析して測定した。すなわち、粒子の投影面積（A）と周囲長（PM）を写真から測定し、等しい周囲

長（PM）を持つ真円の面積を（B）とした時に、円形度は A/B で定義される。前記真円の半径を r とした時、 $PM = 2\pi r$ 、及び $B = \pi r^2$ が成り立つので、これより円形度 $A/B = A \times 4\pi / (PM)^2$ で算出される。これにより任意の100個以上の複合粒子の球形度を求め、その平均値を複合粒子の平均円形度とした。この際、短軸長さが $1\mu m$ 未満の扁平状微粒子を除いた略球状粒子の平均値を複合粒子の平均円形度とすることもできる。形状が丸みを帯びることにより複合粒子のかさ密度が高まり、負極にした時の充填密度が高まる。

[0092] 活物質Bの粒径（D50：50%体積粒径）は特に制限されないが、活物質Bの効果がより優れる点で、 $2\sim 40\mu m$ が好ましく、 $5\sim 35\mu m$ がより好ましく、 $5\sim 30\mu m$ がさらに好ましい。

[0093] なお、粒径（D90：90%体積粒径）は特に制限されないが、活物質Bの効果がより優れる点で、 $10\sim 75\mu m$ が好ましく、 $10\sim 60\mu m$ がより好ましく、 $20\sim 45\mu m$ がさらに好ましい。

[0094] さらに、粒径（D10：10%体積粒径）は特に制限されないが、活物質Bの効果がより優れる点で、 $1\sim 20\mu m$ が好ましく、 $2\sim 10\mu m$ がより好ましい。

[0095] D10、D50およびD90は、レーザー回折散乱法により測定した累積粒度分布の微粒側から累積10%、累積50%、累積90%の粒径にそれぞれ該当する。

[0096] なお、測定に際しては、活物質Bを液体に加えて超音波などを利用しながら激しく混合し、作製した分散液を装置にサンプルとして導入し、測定を行う。液体としては作業上、水やアルコール、低揮発性の有機溶媒を用いることが好ましい。この時、得られる粒度分布図は正規分布を示すことが好ましい。

[0097] 複合活物質Bの比表面積（BET比表面積）は特に制限されないが、活物質Bの効果がより優れる点で、 $30m^2/g$ 以下が好ましく、 $10m^2/g$ 以下がより好ましい。下限は特に制限されないが、 $0.1m^2/g$ 以上が好まし

い。

[0098] 活物質Bの比表面積（BET比表面積）の測定方法は、試料を300℃で30分真空乾燥後、窒素吸着1点法で測定する。

[0099] 活物質Bにおいては、電池活物質が0.2 μm以下の厚みの黒鉛薄層の間に挟まった構造であり、その構造が積層および／または網目状に広がっており、黒鉛薄層が活物質粒子の表面付近で湾曲して活物質粒子を覆っていることが好ましい。

[0100] 厚みが0.2 μmを超えると黒鉛薄層の電子伝達効果が薄まる。黒鉛薄層を断面で見て線状の場合、その長さは負極活物質粒子のサイズの半分以上あることが電子伝達に好ましく、活物質粒子のサイズと同等程度であることがさらに好ましい。黒鉛薄層が網目状の場合、黒鉛薄層の網が活物質粒子のサイズの半分以上に渡って繋がっていることが電子伝達に好ましく、活物質粒子のサイズと同等程度であることがさらに好ましい。

[0101] 活物質Bにおいては、黒鉛薄層が活物質粒子の表面付近で湾曲して活物質粒子を覆うことが好ましい。そのような形状にすることで、黒鉛薄層端面から電解液が侵入して、電池活物質や黒鉛薄層端面と電解液が直接接して、充放電時に反応物が形成され、効率が下がるというリスクが低減する。

[0102] また、活物質Bでは、複合活物質がソフトカーボンを含有することにより、黒鉛成分及び電池活物質がソフトカーボンで覆われている構造を有する。該構造を有することにより、充放電を繰り返した後でも体積膨張が抑制された電極材料の作製が可能で、かつ、優れたサイクル特性を示すリチウム二次電池の作製が可能なりチウム二次電池用複合活物質が得られるものである。

[0103] 活物質Bは、さらに表面を炭素質材料で覆われていることが好ましい。炭素質材料としては、ソフトカーボンと同様のものを挙げるができる。

<リチウム二次電池用複合活物質の製造方法>

上記リチウム二次電池用複合活物質（活物質B）の製造方法は特に制限されないが、製造工程が簡便であり、かつ、活物質Bの効果がより優れる点で、以下の第1実施態様～第3実施態様の方法が挙げられる。

[0104] 以下、各実施態様について詳述する。

(第1実施態様)

活物質Bの製造方法の第1実施態様としては、所定の成分を含む第1混合物に球形化処理を施す球形化工程と、得られた第1混合物に対して加熱処理を施す第1加熱工程と、第1加熱工程で得られた焼成物とソフトカーボンの前駆体とを混合して第2混合物を得る混合工程と、第2混合物に対して加熱処理を施す第2加熱工程と、を有する方法が挙げられる。

[0105] 以下、各工程の手順について詳述する。

[球形化工程]

球形化工程は、黒鉛成分、および、リチウムイオンと化合可能な電池活物質を含む第1混合物に球形化処理を施す工程である。

[0106] 使用される黒鉛成分および電池活物質の定義は、上述の通りである。

[0107] なお、上記黒鉛成分としては、膨張黒鉛を使用することもできる。つまり、膨張黒鉛、および、電池活物質を含む第1混合物に球形化処理を施してもよい。

[0108] 膨張黒鉛としては、市販品を使用してもよいし、公知の方法で製造してもよい。

[0109] 膨張黒鉛の製造方法としては、例えば、酸中に黒鉛（例えば、鱗片状黒鉛）を室温で浸漬した後、得られた酸処理黒鉛に加熱処理（好ましくは、700～1000℃で処理）を施すことにより製造することができる。より具体的には、硫酸9質量部と硝酸1質量部の混酸に鱗片状天然黒鉛を1時間程度浸漬後、酸を除去し、水洗・乾燥を行う。その後、得られた酸処理黒鉛を850℃程度の炉に投入することで、黒鉛の層間に入った酸がガスとして噴出し、層間が部分的に広がり、広がったひだ状、或いはアコーディオンのような形状の膨張黒鉛が得られる。なお、酸処理黒鉛の代わりに、アルカリ金属など黒鉛と層間化合物を形成した黒鉛を使用しても、膨張黒鉛を得ることができる。

[0110] なお、膨張黒鉛中には、黒鉛面を重ねる方向でグラフェンシートが複数枚

重なった層（薄片化黒鉛）が含まれており、グラフェンシートは主にファンデルワールス力によって互いに結合している。

[0111] 上記で得られた酸処理黒鉛の嵩密度は特に限定されないが、酸処理黒鉛が十分に膨張する点で、 0.6 g/cm^3 以上が好ましく、 0.7 g/cm^3 以上がより好ましい。上限は特に制限されないが、製造上の問題から、 1.0 g/cm^3 以下の場合が多い。

[0112] なお、嵩密度の測定方法としては、 100 ml のガラス製メスシリンダーに試料を圧縮しないように挿入し、その試料質量を試料体積で除して求める。

[0113] 使用される膨張黒鉛の嵩比重は特に制限されないが、活物質Bの効果がより優れる点で、 0.05 g/cm^3 以下が好ましく、 0.01 g/cm^3 以下がより好ましい。下限は特に限定されないが、製造上の問題から、 0.001 g/cm^3 以上の場合が多い。

[0114] なお、嵩比重の測定方法としては、 500 ml のガラス製メスシリンダーに試料を圧縮しないように挿入し、その試料質量を試料体積で除して求める。

[0115] 膨張黒鉛の比表面積は特に制限されないが、活物質Bの効果がより優れる点で、比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましい。上限は特に制限されないが、製造の手順が煩雑となり、合成が困難な点で、比表面積は $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましい。

[0116] なお、膨張黒鉛の比表面積は、窒素吸着によるBET法（JIS Z 8830、一点法）を用いて測定したものである。

[0117] 黒鉛成分および電池活物質を含む第1混合物を得る方法は特に制限されず、公知の方法を採用することができ、いわゆる乾式処理または湿式処理などが挙げられる。なお、得られる第1混合物中での各成分がより均一に混合する点より、湿式処理の態様が好ましい。

[0118] 乾式処理としては、例えば、公知の攪拌機（例えば、ヘンシェルミキサー）に黒鉛成分および電池活物質を加え、混合する方法がある。

- [0119] 湿式処理としては、例えば、黒鉛成分と電池活物質とを溶媒中に分散させ、得られた溶液を混合攪拌して、溶媒を除去する方法が挙げられる。
- [0120] 湿式処理の際に使用される溶媒は特に制限されず、黒鉛成分と電池活物質とを分散させることができる溶媒であればよい。例えば、アルコール系溶媒（例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール）、ケトン系溶媒（例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン）、アミド系溶媒（例えば、ホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン）、ニトリル系溶媒（例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル）、エステル系溶媒（例えば、酢酸メチル、酢酸エチル）、カーボネート系溶媒（例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート）、エーテル系溶媒（例えば、セロソルブ）、ハロゲン系溶媒、水およびこれらの混合物などが挙げられる。
- [0121] なかでも、得られるリチウム二次電池用複合活物質を用いたリチウム二次電池のサイクル特性がより優れる点で、アルコール系溶媒が好ましい。
- [0122] 湿式処理において、黒鉛成分と電池活物質とを混合攪拌する条件は特に制限されず、使用される材料に応じて適宜最適な条件が選択される。
- [0123] また、必要に応じて、攪拌処理時に超音波処理を実施してもよい。つまり、黒鉛成分と電池活物質とを超音波処理を施しながら混合して第1混合物を製造してもよい。言い換えると、第1混合物としては、黒鉛成分および電池活物質を含む組成物に対して超音波処理を施して得られる混合物であってもよい。
- [0124] 溶媒を除去する方法は特に制限されず、公知の装置（例えば、エバポレータ）などを使用する方法が挙げられる。
- [0125] 黒鉛成分と電池活物質との混合比は特に制限されないが、活物質Bの効果がより優れる点で、黒鉛成分100質量部に対して、電池活物質を25～150質量部混合することが好ましく、50～100質量部混合することがより好ましい。
- [0126] なお、第1混合物には、黒鉛成分および電池活物質以外の成分が含まれて

いてもよく、例えば、上述したハードカーボンの前駆体として使用される高分子化合物が挙げられる。

[0127] 黒鉛成分とハードカーボンの前駆体との混合比率は特に制限されないが、活物質Bの効果がより優れる点で、黒鉛成分100質量部に対して、ハードカーボンの前駆体が1～50質量部であることが好ましく、10～30質量部であることがより好ましい。

[0128] なお、後述する球形化処理の前に、必要に応じて、得られた第1混合物をプレスするプレス工程が含まれていてもよい。プレス工程を実施すると、黒鉛層間の距離がより小さくなり、後述する球形化処理がより効率的に進行する。

[0129] なお、プレスの方法は特に制限されず、公知の方法を採用できる。

[0130] 球形化処理の方法は特に制限されず、主に衝撃応力を加えられる粉砕機であれば特に限定されない。粉砕機としては、例えば、高速回転衝撃式粉砕機が挙げられ、より具体的にはサンプルミル、ハンマミル、ピンミル等を用いることができる。なかでも、活物質Bの効果がより優れる点で、ピンミルが好ましい。

[0131] 高速回転衝撃式粉砕機としては、高速回転するローターに試料を衝突させて、その衝撃力による微細化を達成するものが挙げられ、例えば、ローターに固定式またはスイング式の衝撃子を取り付けたハンマーミルタイプのハンマー型、回転する円盤にピンや衝撃ヘッドを取り付けたピンミルタイプの回転円盤型、試料がシャフト方向に搬送されながら粉砕する軸流型、狭い環状部での粒子の微細化を行うアニュラー型等が挙げられる。より具体的には、ハンマミル、ピンミル、スクリーンミル、ターボ型ミル、遠心分級型ミルなどが挙げられる。

[0132] なお、本工程を上記高速回転衝撃式粉砕機で行なう場合には、通常100rpm以上、好ましくは1500rpm以上、また、通常30000rpm以下の回転速度で球形化を行うことが好ましい。過度の衝撃力により球形化より粉砕が進行する。したがって衝突速度は20m/秒～100m/秒程度

とすることが好ましい。

[0133] 粉砕と異なり、球形化処理は低い衝撃力で処理するため、本工程は通常循環処理を行うことが好ましい。その処理時間は、使用する粉砕機の種類や仕込み量等によって異なるが、通常2分以内であり、適切なピン或いは衝突板の配置がなされた装置であれば処理時間は10秒程度で終了する。

[0134] また、球形化処理は空気中で行うことが好ましい。さらに、上記処理は、複数回実施してもよい。

[第1加熱工程（第1焼成工程）]

第1加熱工程は、上記球形化工程にて得られた第1混合物（球形化処理が施された第1混合物）に対して加熱処理を施す工程である。

[0135] 加熱処理（焼成処理）の条件としては、活物質Bの効果がより優れる点で、加熱温度としては400℃以上が好ましく、600℃以上がより好ましく、700℃以上がさらに好ましい。なお、上限は特に制限されないが、耐熱性の点から、2000℃以下が好ましく、1500℃以下がより好ましく、1000℃以下がさらに好ましい。

[0136] また、加熱時間としては、0.5時間以上が好ましく、1時間以上がより好ましい。なお、上限は特に制限されないが、発明の効果が飽和する点から、5時間以下の場合が多い。

[0137] 加熱処理を行う雰囲気は、炭素の酸化を防ぐ観点から、不活性雰囲気下が好ましい。

[0138] なお、上記加熱工程の後、必要に応じて、得られた複合活物質をより微細化するための粉砕処理を実施してもよい。粉砕方法としては、公知の手段が実施できる。

[混合工程]

混合工程は、上記第1加熱工程で得られた焼成物とソフトカーボンの前駆体とを混合して第2混合物を得る工程である。本工程で得られる第2混合物中では、黒鉛成分および電池活物質を含む焼成物（複合粒子）の表面に、ソフトカーボンの前駆体が付着している。そのため、後述する第2加熱工程を

実施すると、焼成物表面のソフトカーボンの前駆体が焼成され、ソフトカーボンで覆われた複合粒子、つまり、複合活物質が得られる。

[0139] 混合方法は特に制限されず、公知の方法を採用することができ、上記球形化処理にて述べた乾式処理または湿式処理などが挙げられる。

[0140] 第2混合物とソフトカーボンの前駆体との混合比は特に制限されないが、活物質Bの効果がより優れる点で、第2混合物100質量部に対して、ソフトカーボンの前駆体を0.1～70質量部混合することが好ましく、15～50質量部混合することがより好ましい。

[第2加熱工程（第2焼成工程）]

第2加熱工程は、上記混合工程で得られた第2混合物に対して加熱処理を施す工程である。加熱処理の条件は、加熱温度400℃以上、昇温速度を1℃/min以上にすることが好ましく、3℃/min以上とすることが特に好ましい。加熱温度が400℃未満であると、ソフトカーボンの形成が不十分となり電池評価の特性が悪くなる。一方、加熱温度が1200℃以上では、添加金属元素と黒鉛元素の反応が起き易く、同様に電池評価の特性が悪くなる。また、昇温速度が1℃/min未満では、複合活物質の比表面積が大きくなり、電解液が浸漬し易く、電池評価の特性が低下する。

[0141] 上記焼成で得られた複合活物質（第2混合物）は、さらに解砕、分級することができる。解砕、分級方法は特に限定しないが、解砕時に第1混合物を壊さない程度の解砕が必要であり、解砕力が弱いボールミルなどの方法が好ましい。また長時間の粉砕は、小粒径の分布が増え、電池評価の特性が低下する。

（第2実施形態）

活物質Bの製造方法の第2実施態様としては、所定の成分を含む第1混合物に球形化処理を施す球形化工程と、球形化処理が施された第1混合物とソフトカーボンの前駆体とを混合して第3混合物を得る混合工程と、得られた第3混合物に対して加熱処理を施す加熱工程と、を有する方法が挙げられる。

[0142] 以下、各工程の手順について詳述する。

[球形化工程]

球形化工程は、黒鉛成分、および、リチウムイオンと化合可能な電池活物質を含む第1混合物に球形化処理を施す工程である。

[0143] 本工程は、上述した第1の実施形態の球形化工程と同じ工程であるため、説明を省略する。

[混合工程]

混合工程は、上記球形化処理が施された第1混合物とソフトカーボンの前駆体とを混合して第3混合物を得る工程である。

[0144] 使用されるソフトカーボンの前駆体の定義は、上述の通りである。

[0145] 第3混合物を得るための混合方法は特に制限されず、公知の方法を採用することができ、上記第1の実施形態の球形化処理にて述べた乾式処理または湿式処理などが挙げられる。

[加熱工程]

加熱工程は、上記混合工程で得られた第3混合物に対して加熱処理を施す工程である。加熱処理の条件は、加熱温度400℃以上、昇温速度を1℃/min以上とすることが好ましく、特に3℃/min以上とすることが好ましい。加熱温度が400℃未満であると、ソフトカーボンの形成が不十分となり電池評価の特性が悪くなる。一方、加熱温度が1200℃以上では、添加金属元素と黒鉛元素の反応が起き易く、同様に電池評価の特性が悪くなる。また、昇温速度が1℃/min未満では、複合活物質の比表面積が大きくなり、電解液が浸漬し易く、電池評価の特性が低下する。

[0146] 上記焼成で得られた活物質（第3混合物）は、さらに解砕、分級することができる。解砕、分級方法は特に限定しないが、解砕時に第1混合物を壊さない程度の解砕が必要であり、解砕力が弱いボールミルなどの方法が好ましい。また長時間の粉碎は、小粒径の分布が増え、電池評価の特性が低下する。

（第3実施態様）

活物質Bの製造方法の第3実施態様としては、所定の成分を含む第4混合物に球形化処理を施す球形化工程と、得られた第4混合物に対して加熱処理を施す加熱工程と、を有する方法が挙げられる。

[0147] 以下、各工程の手順について詳述する。

[球形化工程]

球形化工程は、黒鉛成分、ハードカーボンの前駆体及びソフトカーボンの前駆体、および、リチウムイオンと化合可能な電池活物質を含む第4混合物に球形化処理を施す工程である。

[0148] 使用される黒鉛成分、ハードカーボンの前駆体及びソフトカーボンの前駆体、および、電池活物質の定義は、上述の通りである。

[0149] 第4混合物を得るための混合方法は特に制限されず、公知の方法を採用することができ、上記第1の実施形態の球形化処理にて述べた乾式処理または湿式処理などが挙げられる。

[0150] 球形化処理の方法は、上記第1の実施形態の球形化処理の方法が挙げられる。

[0151] なお、球形化処理の前に、必要に応じて、得られた第4混合物をプレスするプレス工程が含まれていてもよい。

[加熱工程]

加熱工程は、上記球形化工程で得られた第4混合物に対して加熱処理を施す工程である。加熱処理の条件は、加熱温度400℃以上、昇温速度を1℃/min以上にすることが好ましく、3℃/min以上とすることが特に好ましい。加熱温度が400℃未満であると、ソフトカーボンの形成が不十分となり電池評価の特性が悪くなる。一方、加熱温度が1200℃以上では、添加金属元素と黒鉛元素の反応が起き易く、同様に電池評価の特性が悪くなる。また、昇温速度が1℃/min未満では、複合活物質の比表面積が大きくなり、電解液が浸漬し易く、電池評価の特性が低下する。

[0152] 上記焼成で得られた活物質（第4混合物）は、さらに解砕、分級することができる。解砕、分級方法は特に限定しないが、解砕時に第1混合物を壊さ

ない程度の解砕が必要であり、解砕力が弱いボールミルなどの方法が好ましい。また長時間の粉碎は、小粒径の分布が増え、電池評価の特性が低下する。

[0153] 活物質 B をさらに表面を炭素質材料で覆う方法としては、ソフトカーボンの前駆体を加熱し、熔融、気相状のものを上記で得られた複合活物質に気相付着させる気相コート方法が挙げられる。例えば、複合活物質を入れた坩堝の容器にソフトカーボンの前駆体を直接混合せずに同じ黒鉛製の容器に入れ、黒鉛製の蓋をして密閉し、窒素を流しながら加熱することで前駆体の熔融・気相状のものが複合活物質に付着し、前駆体がソフトカーボンに変性し表面を炭素質材料で覆うことができる。ソフトカーボンの前駆体は特に限定はなく、炭化率の高いコールタールピッチなどが好ましい。

[0154] 本発明のリチウム二次電池用複合活物質（活物質 A，B）は、リチウム二次電池で使用される電池材料（電極材料）に使用される活物質として有用である。

[0155] 活物質 A，B を使用してリチウム二次電池用負極を製造する方法は特に制限されず、公知の方法を使用することができる。

[0156] 例えば、リチウム二次電池用複合活物質と結着剤とを混合し、溶剤を用いてペースト化し、銅箔上に塗布してリチウム二次電池用負極とすることができる。

[0157] なお、集電体としては銅箔以外に、電池のサイクルがより優れる点で、三次元構造を有する集電体が好ましい。三次元構造を有する集電体の材料としては、例えば、炭素繊維、スポンジ状カーボン（スポンジ状樹脂にカーボンを塗工したもの）、金属などが挙げられる。

[0158] 三次元構造を有する集電体（多孔質集電体）としては、金属や炭素の導電体の多孔質体として、平織り金網、エキスパンドメタル、ラス網、金属発泡体、金属織布、金属不織布、炭素繊維織布、または炭素繊維不織布などが挙げられる。

[0159] 使用される結着剤としては、公知の材料を使用でき、例えば、ポリフッ化

ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素系樹脂、SBR、ポリエチレン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸、膠などが用いられる。

[0160] また、溶剤としては、例えば、水、イソプロピルアルコール、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。

[0161] なお、ペースト化する際には、上記のように必要に応じて、公知の攪拌機、混合機、混練機、ニーダーなどを用いて攪拌混合してもよい。

[0162] 活物質A、Bを用いて塗工用スラリーを調製する場合、導電材として導電性カーボンブラック、カーボンナノチューブまたはその混合物を添加することが好ましい。上記工程により得られたリチウム二次電池用複合活物質の形状は、比較的、粒状化（特に、略球形化）している場合が多く、粒子間の接触は点接触となりやすい。この弊害を避けるために、スラリーにカーボンブラック、カーボンナノチューブまたはその混合物を配合する方法が挙げられる。カーボンブラック、カーボンナノチューブまたはその混合物はスラリー溶剤の乾燥時に該複合活物質が接触して形成する毛細管部分に集中的に凝集することが出来るので、サイクルに伴う接点切れ（抵抗増大）を防止することが出来る。

[0163] カーボンブラック、カーボンナノチューブまたはその混合物の配合量は特に制限されないが、リチウム二次電池用複合活物質100質量部に対して、0.2～4質量部であることが好ましく、0.5～2質量部であることがより好ましい。カーボンナノチューブの例としては、シングルウォールカーボンナノチューブ、マルチウォールカーボンナノチューブがある。

（正極）

上記活物質A、Bを使用して得られる負極を有するリチウム二次電池に使用される正極としては、公知の正極材料を使用した正極を使用することが出来る。

[0164] 正極の製造方法としては公知の方法が挙げられ、正極材料と結合剤および導電剤よりなる正極合剤を集電体の表面に塗布する方法などが挙げられる。

正極材料（正極活物質）としては、酸化クロム、酸化チタン、酸化コバルト、五酸化バナジウムなどの金属酸化物や、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFeO_2 などのリチウム金属酸化物、硫化チタン、硫化モリブデンなどの遷移金属のカルコゲン化合物、または、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリピロールなどの導電性を有する共役系高分子物質などが挙げられる。

（電解液）

上記活物質A，Bを使用して得られる負極を有するリチウム二次電池に使用される電解液としては、公知の電解液を使用することができる。

[0165] 例えば、電解液中に含まれる電解質塩として、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiCF_3SO_3 、 LiCH_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_3\text{OSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}\{(\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2\}_2$ 、 $\text{LiB}\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiAlCl_4 、 LiSiF_6 などのリチウム塩を用いることができる。特に LiPF_6 および LiBF_4 が酸化安定性の点から好ましい。

[0166] 電解質溶液中の電解質塩濃度は0.1～5モル／リットルが好ましく、0.5～3モル／リットルがより好ましい。

[0167] 電解液で使用される溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどのカーボネート、1，1－または1，2－ジメトキシエタン、1，2－ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2－メチルテトラヒドロフラン、 γ －ブチロラクトン、1，3－ジオキソフラン、4－メチル－1，3－ジオキソラン、アニソール、ジエチルエーテルなどのエーテル、スルホラン、メチルスルホランなどのチオエーテル、アセトニトリル、クロロニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル、ホウ酸トリメチル、ケイ酸テトラメチル、ニトロ

メタン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、酢酸エチル、トリメチルオルトホルメート、ニトロベンゼン、塩化ベンゾイル、臭化ベンゾイル、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、3-メチル-2-オキサゾリン、エチレングリコール、ジメチルサルファイトなどの非プロトン性有機溶媒を用いることができる。

[0168] なお、電解液の代わりに、高分子固体電解質、高分子ゲル電解質などの高分子電解質を使用してもよい。高分子固体電解質または高分子ゲル電解質のマトリクスを構成する高分子化合物としては、ポリエチレンオキサイドやその架橋体などのエーテル系高分子化合物、ポリメタクリレートなどのメタクリレート系高分子化合物、ポリアクリレートなどのアクリレート系高分子化合物、ポリビニリデンフルオライド（PVDF）やビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体などのフッ素系高分子化合物が好ましい。これらを混合して使用することもできる。酸化還元安定性などの観点から、PVDFやビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体などのフッ素系高分子化合物が特に好ましい。

（セパレータ）

上記活物質A，Bを使用して得られる負極を有するリチウム二次電池に使用されるセパレータとしては、公知の材料を使用できる。例えば、織布、不織布、合成樹脂製微多孔膜などが例示される。合成樹脂製微多孔膜が好適であるが、なかでもポリオレフィン系微多孔膜が、膜厚、膜強度、膜抵抗などの点から好適である。具体的には、ポリエチレンおよびポリプロピレン製微多孔膜、またはこれらを複合した微多孔膜などである。

[0169] リチウム二次電池は、上述した負極、正極、セパレータ、電解液、その他電池構成要素（例えば、集電体、ガスケット、封口板、ケースなど）を用いて、常法にしたがって円筒型、角型あるいはボタン型などの形態を有することができる。

[0170] 本発明のリチウム二次電池は、各種携帯電子機器に用いられ、特にノート型パソコン、ノート型ワープロ、パームトップ（ポケット）パソコン、携帯

電話、携帯ファックス、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオカメラ、携帯テレビ、ポータブルCD、ポータブルMD、電動髭剃り機、電子手帳、トランシーバー、電動工具、ラジオ、テープレコーダー、デジタルカメラ、携帯コピー機、携帯ゲーム機などに用いることができる。また、さらに、電気自動車、ハイブリッド自動車、自動販売機、電動カート、ロードレベリング用蓄電システム、家庭用蓄電器、分散型電力貯蔵機システム（据置型電化製品に内蔵）、非常時電力供給システムなどの二次電池として用いることもできる。

実施例

[0171] 以下、実施例により、本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

<実施例 1>

（膨張黒鉛の調製）

平均粒子径 1 mm の鱗片状天然黒鉛を硫酸 9 質量部、硝酸 1 質量部の混酸に室温で 1 時間浸漬後、No 3 ガラスフィルターで混酸を除去して酸処理黒鉛を得た。さらに酸処理黒鉛を水洗後、乾燥した。乾燥した酸処理黒鉛 5 g を蒸留水 100 g 中で攪拌し、1 時間後に pH を測定したところ、pH は 6.7 であった。乾燥した酸処理黒鉛を 850℃ に設定した窒素雰囲気下の縦型電気炉に投入し、膨張黒鉛を得た。膨張黒鉛の嵩密度は 0.002 g/cm³、比表面積は 45 m²/g であった。

[0172] （混合工程）

平均粒径（D50）が 7 μm のケミカルグレードの金属 Si（純度 3N）をエタノールに 21 重量% 混合し、直径 0.3 mm のジルコニアビーズを用いた微粉碎湿式ビーズミルを 6 時間行い、平均粒径（D50）0.3 μm、乾燥時の BET 比表面積が 100 m²/g の超微粒子 Si スラリーを得た。

[0173] 粒子径 0.3 mm（（200）面方向の幅）、厚み 10 μm の酸処理した天然黒鉛を振動粉末供給器に入れ、12 L/分の流量の窒素ガスに乗せて電気ヒーターで 850℃ に加熱した長さ 1 m、内径 20 mm のムライト管に通

し、端面から大気に放出し、亜硫酸等のガスを上部に排気、下部に膨張黒鉛をステンレス容器で捕集した。膨張黒鉛の（200）面方向の幅は0.3 mmで元の黒鉛の値を保っていたが、厚みは2.4 mmと240倍に膨張し、外観はコイル状であり、SEM観察で黒鉛層が剥離し、アコーディオン状であることが確認された。

[0174] 上記超微粒子Siスラリーを1049 g、上記膨張黒鉛を300 g、レゾール型のフェノール樹脂（重量平均分子量（Mw）=370）を125 g、エタノール5 Lを攪拌容器に入れ、インラインミキサーで22分混合攪拌した。その後、混合液をロータリーエバポレーターに移し、回転しながら温浴で40℃に加熱し、アスピレータで真空に引き、溶媒を除去した。その後、ドラフト中でバットに広げて排気しながら2時間乾燥し、目開き2 mmのメッシュを通し、さらに1日間乾燥して、588 gの混合乾燥物（軽装かさ密度266 g/L）を得た。

[0175] （プレス工程）

この混合乾燥物を3本ロールミルに2回通し、目開き1 mmの篩を通し、軽装かさ密度457 g/Lに造粒・圧密化した。

[0176] （球形化工程）

次に、この造粒・圧密化物をニューパワーミルに入れて水冷しながら、21000 rpmで300秒粉碎し、同時に球形化し、軽装かさ密度509 g/Lの略球状複合粉末を得た。

[0177] （焼成工程）

得られた粉末を石英ボートに入れて、管状炉で窒素ガスを流しながら、最高温度900℃で1時間焼成する事でフェノール樹脂の炭化を同時に行った。これにより、黒鉛成分の含有量60質量部、Si含有量30質量部、炭素質物10質量部（フェノール樹脂由来のハードカーボン含有量）からなる略球状焼成粉を得た。

[0178] その後、目開き45 μmのメッシュを通し、軽装かさ密度635 g/L、平均粒径（D50）が22.0 μm、BET比表面積：63.3 m²/gの略

球状焼成粉を得た。

[0179] (コールタールピッチによる炭素被覆)

得られた略球状焼成粉 150 g とコールタールピッチ 118 g をボールミルにより混合した後、キノリン 150 g を加え、10 分間攪拌した後、以下の方法を用い焼成を行い、被覆を行った。

[0180] (焼成)

窒素を流しながら (4 L/min)、昇温度速度を 5°C/min とし、混合物を 600°C で 2 時間加熱することで、コールタールピッチをソフトカーボンへ変性させた。これにより、黒鉛成分の含有量 60 質量部、Si 含有量 30 質量部、炭素質物 40 質量部 (フェノール樹脂由来のハードカーボンの含有量 10 質量部、コールタールピッチ由来のソフトカーボンの含有量 30 質量部) からなる複合活物質を得た。

[0181] (解砕・篩)

得られた複合活物質をスタンプミルにて解砕した後にボールミルによって粉碎し、目開き $45\text{ }\mu\text{m}$ のメッシュを通し、軽装かさ密度 405 g/L 、平均粒径 (D_{50}) が $15.9\text{ }\mu\text{m}$ の粉碎粉を得た。

[0182] (気相コートによる炭素被覆)

コールタールピッチによる炭素被覆された粉碎粉 3 g とアルミナ坩堝に入れたコールタールピッチ 8.5 g を黒鉛ボートに入れ、窒素を流しながら (4.3 L/min)、昇温度速度を 5°C/min とし、混合物を 900°C で 1 時間加熱することで、炭素被覆を行った。炭素被覆による重量増は 1.5 重量% であり、これにより、黒鉛成分の含有量 60 質量部、Si 含有量 30 質量部、炭素質物 42 質量部 (フェノール樹脂由来のハードカーボンの含有量 10 質量部、コールタールピッチ由来のソフトカーボンの含有量 32 質量部) からなるリチウム二次電池用複合活物質を得た。

[0183] その物性は以下の通りである。粒度分布 $D_{50} : 32\text{ }\mu\text{m}$ 、 $D_{90} : 52\text{ }\mu\text{m}$ 、BET 比表面積 : $3.3\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径 : 18.6 nm 、開気孔体積 : $0.017\text{ cm}^3/\text{g}$ 、形状 : 略球状。

[0184] S E M（走査型電子顕微鏡）による、複合活物質の二次電子像を図 1 に、また複合活物質の粒子断面の二次電子像を図 2 に示す。

[0185] これにより複合活物質においては、黒鉛成分および電池活物質がソフトカーボンで覆われた構造であることが分かる。

[0186] また、上記（コールタールピッチによる被覆）を実施する前の略球形の混合物の B E T 比表面積が $63.3 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、得られた略球形のリチウム二次電池用複合活物質の B E T 比表面積が $3.3 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、B E T 比表面積が大きく低下している点からも、黒鉛成分および S i が炭素質物であるソフトカーボンで覆われた構造をとっていることが分かる。

[0187] 「リチウム二次電池用負極の作製」

得られたリチウム二次電池用複合活物質 95.4 重量%（固形分全量中の含有量。以下同じ。）に対して、導電助剤としてアセチレンブラック 0.5 重量%と、バインダとしてカルボキシメチルセルロース（CMC）1.5 重量%とスチレンブタジエンゴム（SBR）2.6 重量%、水とを混合して負極合剤含有スラリーを調製した。

[0188] 得られたスラリーを、アプリケータを用いて固形分塗布量が $2.6 \text{ mg}/\text{cm}^2$ になるように厚みが $18 \mu\text{m}$ の銅箔に塗布し、 110°C で真空乾燥機にて 0.5 時間乾燥した。乾燥後、 $14 \text{ mm } \phi$ の円形に打ち抜き、圧力 $0.6 \text{ t}/\text{cm}^2$ の条件で一軸プレスし、さらに真空下、 110°C で 3 時間熱処理して、厚みが $23 \mu\text{m}$ の負極合剤層を形成したリチウムイオン二次電池用負極を得た。

[0189] 「評価用セルの作製」

評価用セルは、グローブボックス中でスクリーセルに上記負極、 $24 \text{ mm } \phi$ のポリプロピレン製セパレータ、 $21 \text{ mm } \phi$ のガラスフィルター、 $18 \text{ mm } \phi$ で厚み 0.2 mm の金属リチウムおよびその基材のステンレス箔を、各々、電解液にディップしたのち、この順に積層し、最後に蓋をねじ込み作製した。電解液はエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比 1 対 1 の混合溶媒とし、に F E C（フルオロエチレンカーボネイト）とし、L

iPF₆を1.2 vol/Lの濃度になるように溶解させたものを使用した。評価用セルは、さらにシリカゲルを入れた密閉ガラス容器に入れて、シリコンゴムの蓋を通した電極を充放電装置（に接続した。

[0190] 評価用セルは25℃の恒温室にて、サイクル試験した。充電は、2.2 mAの定電流で0.01 Vまで充電後、0.01 Vの定電圧で電流値が0.2 mAになるまで行った。また放電は、2.2 mAの定電流で1.5 Vの電圧値まで行った。初回放電容量と初期充放電効率、初回充放電試験の結果とした。また、サイクル特性は、前記充放電条件にて100回充放電試験した後の放電容量を初回の放電容量と比較し、その容量維持率として評価した。

<実施例2>

実施例1で作成したコールタールピッチによる炭素被覆された粉碎粉70 gとアルミナ坩堝に入れたコールタールピッチ198 gを黒鉛ボートに入れ、窒素を流しながら(4.3 L/min)、昇温度速度を5℃/minとし、混合物を900℃で1時間加熱することで、炭素被覆を行った。炭素被覆による重量増は0.5重量%であり、これにより、黒鉛成分の含有量60質量部、Si含有量30質量部、炭素質物41質量部（フェノール樹脂由来のハードカーボンの含有量10質量部、コールタールピッチ由来のソフトカーボンの含有量31質量部）からなるリチウム二次電池用複合活物質を得た。

[0191] (分級工程)

このリチウム二次電池用複合活物質を風力分級装置（ホソカワミクロン製 ATP-50）に投入し、分級機回転速度15,000 rpmにて分級し、平均粒径(D50)が6.2 μm、D90が12.0 μm、BET比表面積が9.5 m²/g、平均細孔径が15.9 nm、開気孔体積：0.042 cm³/g、軽装かさ密度が220 g/Lのリチウム二次電池用複合活物質を得た。

[0192] また、上記（炭素質物であるコールタールピッチによる被覆）を実施する前の略球形の混合物のBET比表面積が63.3 m²/gであり、得られた略球形のリチウム二次電池用複合活物質のBET比表面積が9.5 m²/gであ

り、BET比表面積が大きく低下している点からも、黒鉛成分およびSiが炭素質物であるソフトカーボンで覆われた構造をとっていることが分かる。

[0193] 「リチウムイオン二次電池用負極の作製」

得られたリチウム二次電池用複合活物質95.4重量%（固形分全量中の含有量。以下同じ。）に対して、導電助剤としてアセチレンブラック0.5重量%と、バインダとしてカルボキシメチルセルロース（CMC）1.5重量%とスチレンブタジエンゴム（SBR）2.6重量%、水とを混合してリチウム二次電池用負極合剤含有スラリーを調製した。

[0194] 得られたスラリーを、アプリケータを用いて固形分塗布量が2.2mg/cm²になるように厚みが18μmの銅箔に塗布し、110℃で真空乾燥機にて0.5時間乾燥した。乾燥後、14mmφの円形に打ち抜き、圧力2.0t/cm²の条件で一軸プレスし、さらに真空下、110℃で3時間熱処理して、厚みが14μmの負極合剤層を形成したリチウムイオン二次電池用負極を得た。

[0195] 「評価用セルの作製」

評価用セルは、グローブボックス中でスクリーセルに上記負極、24mmφのポリプロピレン製セパレータ、21mmφのガラスフィルター、18mmφで厚み0.2mmの金属リチウムおよびその基材のステンレス箔を、各々、電解液にディップしたのち、この順に積層し、最後に蓋をねじ込み作製した。電解液はエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比1対1の混合溶媒とし、にFEC（フルオロエチレンカーボネイト）とし、LiPF₆を1.2vol/Lの濃度になるように溶解させたものを使用した。評価用セルは、さらにシリカゲルを入れた密閉ガラス容器に入れて、シリコンゴムの蓋を通した電極を充放電装置に接続した。

[0196] 評価用セルは25℃の恒温室にて、サイクル試験した。充電は、2.2mAの定電流で0.01Vまで充電後、0.01Vの定電圧で電流値が0.2mAになるまで行った。また放電は、2.2mAの定電流で1.5Vの電圧値まで行った。初回放電容量と初期充放電効率、初回充放電試験の結果と

した。また、サイクル特性は、前記充放電条件にて100回充放電試験した後の放電容量を初回の放電容量と比較し、その容量維持率として評価した。

<実施例3>

(混合工程)

平均粒径(D50)が7 μ mのケミカルグレードの金属Si(純度3N)をエタノールに21重量%混合し、直径0.3mmのジルコニアビーズを用いた微粉碎湿式ビーズミルを6時間行い、平均粒径(D50)0.3 μ m、乾燥時のBET比表面積が100m²/gの超微粒子Siスラリーを得た。

[0197] 粒子径0.3mm((200)面方向の幅)、厚み10 μ mの酸処理した天然黒鉛を振動粉末供給器に入れ、12L/分の流量の窒素ガスに乗せて電気ヒーターで850℃に加熱した石英管に通し、端面から大気に放出し、亜硫酸等のガスを上部に排気、下部に膨張黒鉛をステンレス容器で捕集した。上記超微粒子Siスラリーを1397g、上記膨張黒鉛を200g、レゾール型のフェノール樹脂(重量平均分子量(Mw)=370)を125g、エタノール5Lを攪拌容器に入れ、インラインミキサーで22分混合攪拌した。その後、混合液をロータリーエバポレーターに移し、回転しながら温浴で40℃に加熱し、アスピレータで真空に引き、溶媒を除去した。その後、ドラフト中でバットに広げて排気しながら2時間乾燥し、目開き2mmのメッシュを通し、さらに1日間乾燥して、525gの混合乾燥物(軽装かさ密度305g/L)を得た。

[0198] (プレス工程)

この混合乾燥物を3本ロールミルに2回通し、目開き1mmの篩を通し、軽装かさ密度455g/Lに造粒・圧密化した。

[0199] (球形化工程)

次に、この造粒・圧密化物をニューパワーミルに入れて水冷しながら、21000rpmで300秒粉碎し、同時に球形化し、軽装かさ密度521g/Lの略球状複合粉末を得た。

[0200] (焼成工程)

得られた粉末を石英ボートに入れて、管状炉で窒素ガスを流しながら、温度 900℃で 1 時間焼成する事でフェノール樹脂の炭化を同時に行った。これにより、黒鉛成分の含有量 40 質量部、シリコンの含有量 50 質量部、炭素質物 10 質量部（フェノール樹脂由来のハードカーボンの含有量 10 質量部）からなる略球状焼成粉を得た。その後、目開き 45 μm のメッシュを通し、軽装かさ密度 668 g/L の略球状焼成粉を得た。

[0201] （コールタールピッチによる炭素被覆）

得られた略球状焼成粉 150 g とコールタールピッチ 118 g をボールミルにより混合した後、キノリン 150 g を加え、10 分間攪拌した後、以下の方法を用い焼成を行い、被覆を行った。

[0202] （焼成）

窒素を流しながら（4 L/min）、昇温度速度を 5℃/min とし、混合物を 600℃で 2 時間加熱することで、コールタールピッチをソフトカーボンへ変性させた。これにより、黒鉛成分の含有量 40 質量部、Si 含有量 50 質量部、炭素質物 40 質量部（フェノール樹脂由来のハードカーボンの含有量 10 質量部、コールタールピッチ由来のソフトカーボンの含有量 30 質量部）からなるリチウム二次電池用複合活物質を得た。

[0203] （解砕・篩）

得られたリチウム二次電池用複合活物質をスタンプミルにて解砕した後にボールミルによって粉碎し、目開き 45 μm のメッシュを通し、軽装かさ密度 396 g/L の粉碎粉を得た。

[0204] （気相コートによる炭素被覆）

コールタールピッチによる炭素被覆された粉碎粉 3 g とアルミナ坩堝に入れたコールタールピッチ 8.5 g を黒鉛ボートに入れ、窒素を流しながら（4.3 L/min）、昇温度速度を 5℃/min とし、混合物を 900℃で 1 時間加熱することで、炭素被覆を行った。炭素被覆による重量増は 1.5 重量%であり、これにより、黒鉛成分の含有量 40 質量部、シリコンの含有量 50 質量部、炭素質物 42 質量部（フェノール樹脂由来のハードカーボン

の含有量 10 質量部、コールタールピッチ由来のソフトカーボンの含有量 32 質量部) からなるリチウム二次電池用複合活物質を得た。

[0205] その物性は以下の通りである。粒度分布 D50 : $17\ \mu\text{m}$ 、D90 : $34\ \mu\text{m}$ 、BET 比表面積 : $12.4\ \text{m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径 $11.5\ \text{nm}$ 、開気孔体積 : $0.025\ \text{cm}^3/\text{g}$ 、形状 : 略球状。

[0206] SEM (走査型電子顕微鏡) による、複合活物質の二次電子像を図 3 に示す。

[0207] これにより複合活物質においては、黒鉛成分および電池活物質がソフトカーボンで覆われた構造であることが分かる。

[0208] 「リチウムイオン二次電池用負極の作製」

得られたリチウム二次電池用複合活物質 92.5 重量% (固形分全量中の含有量。以下同じ。) に対して、導電助剤としてアセチレンブラック 0.5 重量%と、バインダとしてゲル化ポリアクリル酸 7 重量%と水を混合してリチウム二次電池用負極合剤含有スラリーを調製した。

[0209] 得られたスラリーを、アプリケータを用いて固形分塗布量が $3\ \text{mg}/\text{cm}^2$ になるように厚みが $18\ \mu\text{m}$ の銅箔に塗布し、 110°C で真空乾燥機にて 0.5 時間乾燥した。乾燥後、 $14\ \text{mm}\ \phi$ の円形に打ち抜き、圧力 $0.6\ \text{t}/\text{cm}^2$ の条件で一軸プレスし、さらに真空下、 110°C で 2 時間熱処理して、厚みが $25\ \mu\text{m}$ のリチウム二次電池用負極合剤層を形成したリチウムイオン二次電池用負極を得た。

[0210] 「評価用セルの作製」

評価用セルは、グローブボックス中でスクリーセルに上記負極、 $24\ \text{mm}\ \phi$ のポリプロピレン製セパレータ、 $21\ \text{mm}\ \phi$ のガラスフィルター、 $18\ \text{mm}\ \phi$ で厚み $0.2\ \text{mm}$ の金属リチウムおよびその基材のステンレス箔を、各々、電解液にディップしたのち、この順に積層し、最後に蓋をねじ込み作製した。電解液はエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比 1 対 1 の混合溶媒とし、に FEC (フルオロエチレンカーボネイト) とし、 LiPF_6 を $1.2\ \text{vol}/\text{L}$ の濃度になるように溶解させたものを使用した。

評価用セルは、さらにシリカゲルを入れた密閉ガラス容器に入れて、シリコンゴムの蓋を通した電極を充放電装置（に接続した。

[0211] 評価用セルは25℃の恒温室にて、サイクル試験した。充電は、2.2 mAの定電流で0.01 Vまで充電後、0.01 Vの定電圧で電流値が0.2 mAになるまで行った。また放電は、2.2 mAの定電流で1.5 Vの電圧値まで行った。初回放電容量と初期充放電効率は、初回充放電試験の結果とした。また、サイクル特性は、前記充放電条件にて100回充放電試験した後の放電容量を初回の放電容量と比較し、その容量維持率として評価した。

<実施例4>

実施例1で作成したコールタールピッチによる炭素被覆された略球状焼成粉3.05 gとアルミナ坩堝に入れたコールタールピッチ8.46 gを黒鉛ボートに入れ、窒素を流しながら（4.3 L/min）、昇温度速度を5℃/minとし、混合物を900℃で1時間加熱することで、炭素被覆を行った。炭素被覆による重量増は4.7重量%であり、これにより、黒鉛成分の含有量60質量部、Si含有量30質量部、炭素質物15質量部（フェノール樹脂由来のハードカーボンの含有量10質量部、コールタールピッチ由来のソフトカーボンの含有量5質量部）からなるリチウム二次電池用複合活物質を得た。その物性は以下の通りである。

[0212] 平均粒径（D50）が32 μm、D90が52 μm、BET比表面積が4.5 m²/g、平均細孔径が30.9 nm、開気孔体積：0.036 cm³/g。形状：略球状。

[0213] SEM（走査型電子顕微鏡）による、複合活物質の二次電子像を図4に示す。

[0214] これにより複合活物質においては、黒鉛成分および電池活物質がソフトカーボンで覆われた構造であることが分かる。

[0215] また、上記炭素被覆を実施する前の略球形の混合物のBET比表面積が63.3 m²/gであり、得られた略球形のリチウム二次電池用複合活物質のBET比表面積が4.5 m²/gであり、BET比表面積が大きく低下している

点からも、黒鉛成分および電池活物質がソフトカーボンで覆われた構造をとっていることが分かる。

[0216] 「リチウムイオン二次電池用負極の作製」

得られたリチウム二次電池用複合活物質 95.4 重量%（固形分全量中の含有量。以下同じ。）に対して、導電助剤としてアセチレンブラック 0.5 重量%と、バインダとしてカルボキシメチルセルロース（CMC）1.5 重量%とスチレンブタジエンゴム（SBR）2.6 重量%、水とを混合してリチウム二次電池用負極合剤含有スラリーを調製した。

[0217] 得られたスラリーを、アプリケータを用いて固形分塗布量が $3.1 \text{ mg} / \text{cm}^2$ になるように厚みが $18 \mu\text{m}$ の銅箔に塗布し、 110°C で真空乾燥機にて 0.5 時間乾燥した。乾燥後、 $14 \text{ mm } \phi$ の円形に打ち抜き、圧力 $0.6 \text{ t} / \text{cm}^2$ の条件で一軸プレスし、さらに真空下、 110°C で 2 時間熱処理して、厚みが $25 \mu\text{m}$ の負極合剤層を形成したリチウムイオン二次電池用負極を得た。

[0218] 「評価用セルの作製」

評価用セルは、グローブボックス中でスクリーセルに上記負極、 $24 \text{ mm } \phi$ のポリプロピレン製セパレータ、 $21 \text{ mm } \phi$ のガラスフィルター、 $18 \text{ mm } \phi$ で厚み 0.2 mm の金属リチウムおよびその基材のステンレス箔を、各々、電解液にディップしたのち、この順に積層し、最後に蓋をねじ込み作製した。電解液はエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比 1 対 1 の混合溶媒とし、に FEC（フルオロエチレンカーボネイト）とし、 LiPF_6 を $1.2 \text{ vol} / \text{L}$ の濃度になるように溶解させたものを使用した。評価用セルは、さらにシリカゲルを入れた密閉ガラス容器に入れて、シリコンゴムの蓋を通した電極を充放電装置（に接続した。

[0219] 評価用セルは 25°C の恒温室にて、サイクル試験した。充電は、 2.2 mA の定電流で 0.01 V まで充電後、 0.01 V の定電圧で電流値が 0.2 mA になるまで行った。また放電は、 2.2 mA の定電流で 1.5 V の電圧値まで行った。初回放電容量と初期充放電効率、初回充放電試験の結果と

した。また、サイクル特性は、前記充放電条件にて100回充放電試験した後の放電容量を初回の放電容量と比較し、その容量維持率として評価した。

<実施例5>

平均粒径(D50)が7 μ mのケミカルグレードの金属Si(純度3N)をエタノールに21重量%混合し、直径0.3mmのジルコニアビーズを用いた微粉碎湿式ビーズミルを6時間行い、平均粒径(D50)0.3 μ m、乾燥時のBET比表面積が100m²/gの超微粒子Siスラリーを得た。

[0220] 粒子径0.3mm((200)面方向の幅)、厚み10 μ mの酸処理した天然黒鉛を振動粉末供給器に入れ、12L/分の流量の窒素ガスに乗せて電気ヒーターで850℃に加熱した石英管に通し、端面から大気に放出し、亜硫酸等のガスを上部に排気、下部に膨張黒鉛をステンレス容器で捕集した。上記超微粒子Siスラリーを1397g、上記膨張黒鉛を200g、レゾール型のフェノール樹脂(重量平均分子量(Mw)=370)を125g、エタノール5Lを攪拌容器に入れ、インラインミキサーで22分混合攪拌した。その後、混合液をロータリーエバポレーターに移し、回転しながら温浴で40℃に加熱し、アスピレータで真空に引き、溶媒を除去した。その後、ドラフト中でバットに広げて排気しながら2時間乾燥し、目開き2mmのメッシュを通し、さらに1日間乾燥して、464gの混合乾燥物(軽装かさ密度250g/L)を得た。

[0221] (プレス工程)

この混合乾燥物を3本ロールミルに2回通し、目開き1mmの篩を通し、軽装かさ密度489g/Lに造粒・圧密化した。

[0222] (球形化工程)

次に、この造粒・圧密化物をニューパワーミルに入れて水冷しながら、21000rpmで360秒粉碎し、同時に球形化し、軽装かさ密度429g/Lの略球状複合粉末を得た。

[0223] (焼成工程)

得られた粉末を石英ボートに入れて、管状炉で窒素ガスを流しながら、温

度900℃で1時間焼成する事でフェノール樹脂の炭化を同時に行った。これにより、黒鉛成分の含有量60質量部、シリコンの含有量30質量部、炭素質物10質量部（フェノール樹脂由来のハードカーボンの含有量10質量部）からなる略球状焼成粉を得た。その後、目開き45 μ mのメッシュを通し、軽装かさ密度570g/Lの略球状焼成粉を得た。

[0224] （コールタールピッチによる炭素被覆）

得らえた略球状焼成粉215gとコールタールピッチ160gをボールミルにより混合した後、キノリン150gを加え、10分間攪拌した後、以下の方法を用い焼成を行い、被覆を行った。

[0225] （焼成）

窒素を流しながら（4L/min）、昇温度速度を5℃/minとし、混合物を600℃で2時間加熱することで、コールタールピッチをソフトカーボンへ変性させた。これにより、黒鉛成分の含有量60質量部、Si含有量30質量部、炭素質物40質量部（フェノール樹脂由来のハードカーボンの含有量10質量部、コールタールピッチ由来のソフトカーボンの含有量30質量部）からなるリチウム二次電池用複合活物質を得た。

[0226] （解砕・篩）

得られたリチウム二次電池用複合活物質をスタンプミルにて解砕した後にボールミルによって粉碎し、目開き45 μ mのメッシュを通し、軽装かさ密度394g/Lの粉碎粉を得た。

[0227] （気相コートによる炭素被覆）

粉碎粉を石英管内にセットし、ロータリーポンプにより管内を真空引きした後に管内に200SCCMの流量の窒素ガス及び、100SCCMの流量のエチレンガスを流し、電気ヒーターで1℃/分の昇温速度で1000℃まで加熱し、その状態を2.5時間保持することで炭素被覆を行った。炭素被覆による重量増は11.4重量%であり、これにより、黒鉛成分の含有量60質量部、Si含有量30質量部、炭素質物41質量部（フェノール樹脂由来のハードカーボンの含有量10質量部、コールタールピッチ及びエチレン

ガス由来のソフトカーボンの含有量41質量部)からなるリチウム二次電池用複合活物質を得た。その物性は以下の通りである。粒度分布D50:22 μm 、D90:43 μm 、BET比表面積:2.4 m^2/g 、平均細孔径15.1nm、開気孔体積:0.010 cm^3/g 、形状:略球状。

[0228] SEM(走査型電子顕微鏡)による、リチウム二次電池用複合活物質の二次電子像を図5に示す。

[0229] これによりリチウム二次電池用複合活物質においては、黒鉛成分および電池活物質がソフトカーボンで覆われた構造であることが分かる。

[0230] また、上記(炭素前駆体であるエチレンガスの熱分解による炭素被覆)を実施する前の炭素被覆物(コールタールピッチによる炭素被覆)のBET比表面積が18.3 m^2/g であり、得られた略球形のリチウム二次電池用複合活物質のBET比表面積が2.4 m^2/g であり、BET比表面積が大きく低下している点からも、黒鉛成分およびSiが炭素質物であるソフトカーボンで覆われた構造をとっていることが分かる。

[0231] 得られたリチウム二次電池用複合活物質95.5重量%(固形分全量中の含有量。以下同じ。)に対して、導電助剤としてアセチレンブラック0.5重量%と、バインダとしてゲル化ポリアクリル酸4重量%と水を混合してリチウム二次電池用負極合剤含有スラリーを調製した。

[0232] 得られたスラリーを、アプリケータを用いて固形分塗布量が4.1 mg/cm^2 になるように厚みが18 μm の銅箔に塗布し、110 $^{\circ}\text{C}$ で真空乾燥機にて0.5時間乾燥した。乾燥後、14mm ϕ の円形に打ち抜き、圧力0.6 t/cm^2 の条件で一軸プレスし、さらに真空下、110 $^{\circ}\text{C}$ で2時間熱処理して、厚みが20 μm の負極合剤層を形成したリチウムイオン二次電池用負極を得た。

[0233] 「評価用セルの作製」

評価用セルは、グローブボックス中でスクリーセルに上記負極、24mm ϕ のポリプロピレン製セパレータ、21mm ϕ のガラスフィルター、18mm ϕ で厚み0.2mmの金属リチウムおよびその基材のステンレス箔を、

各々、電解液にディップしたのち、この順に積層し、最後に蓋をねじ込み作製した。電解液はエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比 1 対 1 の混合溶媒とし、に F E C（フルオロエチレンカーボネイト）とし、 LiPF_6 を $1.2 \text{ vol} / \text{L}$ の濃度になるように溶解させたものを使用した。評価用セルは、さらにシリカゲルを入れた密閉ガラス容器に入れて、シリコンゴムの蓋を通した電極を充放電装置に接続した。

[0234] 評価用セルは 25°C の恒温室にて、サイクル試験した。充電は、 2.2 mA の定電流で 0.01 V まで充電後、 0.01 V の定電圧で電流値が 0.2 mA になるまで行った。また放電は、 2.2 mA の定電流で 1.5 V の電圧値まで行った。初回放電容量と初期充放電効率、初回充放電試験の結果とした。

<比較例 1>

実施例 1 で得られた略球状焼成粉を比較例 1 のリチウム二次電池用複合活物質とし、リチウム二次電池用複合活物質を 95.4 重量%（固形分全量中の含有量。以下同じ。）に対して、導電助剤としてアセチレンブラック 0.5 重量%と、バインダとしてカルボキシメチルセルロース（CMC） 1.5 重量%とスチレンブタジエンゴム（SBR） 2.6 重量%、水とを混合してリチウム二次電池用負極合剤含有スラリーを調製した。

[0235] 得られたスラリーを、アプリケータを用いて固形分塗布量が $2.7 \text{ mg} / \text{cm}^2$ になるように厚みが $18 \mu\text{m}$ の銅箔に塗布し、 110°C で真空乾燥機にて 0.5 時間乾燥した。乾燥後、 $14 \text{ mm} \phi$ の円形に打ち抜き、圧力 $0.6 \text{ t} / \text{cm}^2$ の条件で一軸プレスし、さらに真空下、 110°C で 2 時間熱処理して、厚みが $24 \mu\text{m}$ の負極合剤層を形成したリチウムイオン二次電池用負極を得た。

[0236] 「評価用セルの作製」

評価用セルは、グローブボックス中でスクリーセルに上記負極、 $24 \text{ mm} \phi$ のポリプロピレン製セパレータ、 $21 \text{ mm} \phi$ のガラスフィルター、 $18 \text{ mm} \phi$ で厚み 0.2 mm の金属リチウムおよびその基材のステンレス箔を、

各々、電解液にディップしたのち、この順に積層し、最後に蓋をねじ込み作製した。電解液はエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比 1 対 1 の混合溶媒とし、に F E C（フルオロエチレンカーボネイト）とし、 LiPF_6 を $1.2 \text{ vol} / \text{L}$ の濃度になるように溶解させたものを使用した。評価用セルは、さらにシリカゲルを入れた密閉ガラス容器に入れて、シリコンゴムの蓋を通した電極を充放電装置（に接続した。

[0237] 評価用セルは 25°C の恒温室にて、サイクル試験した。充電は、 2.2 mA の定電流で 0.01 V まで充電後、 0.01 V の定電圧で電流値が 0.2 mA になるまで行った。また放電は、 2.2 mA の定電流で 1.5 V の電圧値まで行った。初回放電容量と初期充放電効率は、初回充放電試験の結果とした。また、サイクル特性は、前記充放電条件にて 100 回充放電試験した後の放電容量を初回の放電容量と比較し、その容量維持率として評価した。

<比較例 2>

（混合工程）

平均粒径（ D_{50} ）が $7 \mu\text{m}$ のケミカルグレードの金属 Si（純度 3 N）をエタノールに 21 重量%混合し、直径 0.3 mm のジルコニアビーズを用いた微粉碎湿式ビーズミルを 6 時間行い、平均粒径（ D_{50} ） $0.3 \mu\text{m}$ 、乾燥時の BET 比表面積が $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ の超微粒子 Si スラリーを得た。

[0238] 粒子径 0.3 mm （（200）面方向の幅）、厚み $10 \mu\text{m}$ の酸処理した天然黒鉛を振動粉末供給器に入れ、 $12 \text{ L} / \text{分}$ の流量の窒素ガスに乗せて電気ヒーターで 850°C に加熱した石英管に通し、端面から大気に放出し、亜硫酸等のガスを上部に排気、下部に膨張黒鉛をステンレス容器で捕集した。上記超微粒子 Si スラリーを 1397 g 、上記膨張黒鉛を 500 g 、レゾール型のフェノール樹脂（重量平均分子量（ M_w ） $=370$ ）を 125 g 、エタノール 5 L を攪拌容器に入れ、インラインミキサーで 22 分混合攪拌した。その後、混合液をロータリーエバポレーターに移し、回転しながら温浴で 40°C に加熱し、アスピレータで真空に引き、溶媒を除去した。その後、ドラフト中でバットに広げて排気しながら 2 時間乾燥し、目開き 2 mm のメッ

シュを通し、さらに1日間乾燥して、561gの混合乾燥物（軽装かさ密度327g/L）を得た。

[0239] （プレス工程）

この混合乾燥物を3本ロールミルに2回通し、目開き1mmの篩を通し、軽装かさ密度423g/Lに造粒・圧密化した。

[0240] （球形化工程）

次に、この造粒・圧密化物をニューパワーミルに入れて水冷しながら、21000rpmで360秒粉碎し、同時に球形化し、軽装かさ密度453g/Lの略球状複合粉末を得た。

[0241] （焼成工程）

得られた粉末を石英ボートに入れて、管状炉で窒素ガスを流しながら、最高温度900℃で1時間焼成する事でフェノール樹脂の炭化を同時に行った。これにより、黒鉛成分の含有量40質量部、シリコンの含有量50質量部、炭素質物10重量部（フェノール樹脂由来のハードカーボンの含有量10質量部）からなる略球状焼成粉を得た。

[0242] その後、目開き45μmのメッシュを通し、軽装かさ密度573g/L、平均粒径（D50）が11.0μm、BET比表面積：68.8m²/gの略球状焼成粉を得た。

[0243] 上記略球状焼成粉を比較例2のリチウム二次電池用複合活物質とし、リチウム二次電池用複合活物質92.5重量%（固形分全量中の含有量。以下同じ。）に対して、導電助剤としてアセチレンブラック0.5重量%と、バインダとしてゲル化ポリアクリル酸7重量%と水を混合してリチウム二次電池用負極合剤含有スラリーを調製した。

[0244] 得られたスラリーを、アプリケータを用いて固形分塗布量が3.2mg/cm²になるように厚みが18μmの銅箔に塗布し、110℃で真空乾燥機にて0.5時間乾燥した。乾燥後、14mmφの円形に打ち抜き、圧力0.6t/cm²の条件で一軸プレスし、さらに真空下、110℃で2時間熱処理して、厚みが20μmの負極合剤層を形成したリチウムイオン二次電池用負極

を得た。

[0245] 「評価用セルの作製」

評価用セルは、グローブボックス中でスクリーセルに上記負極、24 mm ϕ のポリプロピレン製セパレータ、21 mm ϕ のガラスフィルター、18 mm ϕ で厚み0.2 mmの金属リチウムおよびその基材のステンレス箔を、各々、電解液にディップしたのち、この順に積層し、最後に蓋をねじ込み作製した。電解液はエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比1対1の混合溶媒とし、にFEC（フルオロエチレンカーボネイト）とし、LiPF₆を1.2 vol/Lの濃度になるように溶解させたものを使用した。評価用セルは、さらにシリカゲルを入れた密閉ガラス容器に入れて、シリコンゴムの蓋を通した電極を充放電装置（に接続した。

[0246] 評価用セルは25℃の恒温室にて、サイクル試験した。充電は、2.2 mAの定電流で0.01 Vまで充電後、0.01 Vの定電圧で電流値が0.2 mAになるまで行った。また放電は、2.2 mAの定電流で1.5 Vの電圧値まで行った。初回放電容量と初期充放電効率、初回充放電試験の結果とした。また、サイクル特性は、前記充放電条件にて100回充放電試験した後の放電容量を初回の放電容量と比較し、その容量維持率として評価した。

[0247]

[表1]

炭素被覆法	実施例1 球形混合物 + カーボン(乾式気相)	実施例2 球形混合物 + カーボン焼成 気相被覆(カーボン)	実施例3 球形混合物 + カーボン焼成 気相被覆(カーボン)	実施例4 球形混合物 + 気相被覆(カーボン)	実施例5 球形混合物 + カーボン焼成 気相被覆(カーボン)	比較例1	比較例2
炭素被覆条件	500°Cx2h	500°Cx2h	500°Cx2h	無し	500°Cx2h	無し	無し
・炭素被覆(カーボン) 焼成条件	500°Cx5h → 900°Cx1h	900°Cx1h	900°Cx1h	900°Cx1h	1000°Cx2.5h	無し	無し
・気相炭素被覆 焼成条件	5	5	5	5	1	-	-
・昇温速度 °C/min							
黒鉛含有量 (質量部)	45	46	31	56	60	60	40
Si 含有量 (質量部)	23	23	33	20	30	30	50
ハードカーボン含有量 (質量部)	8	8	8	10	10	10	10
ソフトカーボン含有量 (質量部)	24	23	23	5	41	0	0
Si 平均粒径 D50 (μm)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Si 比表面積 (m ² /g)	100	100	100	100	100	100	100
複合活性炭平均粒径 D50 (μm)	32	6	17	32	22	22	11
複合活性炭平均粒径 D90 (μm)	52	12	34	52	43	45	28
複合活性炭比表面積 (m ² /g)	3.3	9.5	12.4	4.5	2.4	63.3	68.3
複合活性炭平均孔径 (nm)	18.6	15.9	11.5	30.9	15.1	7.7	10.9
複合活性炭比表面積 (cm ² /g)	0.017	0.042	0.025	0.036	0.010	0.078	0.107
黒鉛純度 (質量%)	99.98	99.98	99.98	99.98	99.98	99.90	99.90
黒鉛中のSi量 (質量%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.3
評価セル	ハーブセル	ハーブセル	ハーブセル	ハーブセル	ハーブセル	ハーブセル	ハーブセル
1st. chg(mAh/g)	951	972	1131	1155	960	1263	1605
1st. dischg(mAh/g)	782	784	942	980	834	1046	1339
初回クーロン効率 (%)	82.3	80.6	83.3	84.9	86.1	82.8	83.4
Maxクーロン効率 (%)	98.8	99.1	99.1	98.5	-	98.7	98.6
50サイクル後の容量維持率 (%)	89	89	90	75	93(25回)	76	75
100サイクル後の容量維持率 (%)	78	78	79	50	-	49	22
100サイクル後の膨張率 (%)	14	10	-	214	-	400	521
50サイクル後の通膨率 (%)	105	105	-	192	-	260	202

[0248] <実施例 6>

(膨張黒鉛の調製)

平均粒子径 1 mm の鱗片状天然黒鉛を硫酸 9 質量部、硝酸 1 質量部の混酸に室温で 1 時間浸漬後、No 3 ガラスフィルターで混酸を除去して酸処理黒鉛を得た。さらに酸処理黒鉛を水洗後、乾燥した。乾燥した酸処理黒鉛 5 g を蒸留水 100 g 中で攪拌し、1 時間後に pH を測定したところ、pH は 6.7 であった。乾燥した酸処理黒鉛を 850℃ に設定した窒素雰囲気下の縦型電気炉に投入し、膨張黒鉛を得た。膨張黒鉛の嵩密度は 0.002 g/cm³、比表面積は 45 m²/g であった。

(混合工程)

平均粒子径 0.3 μm のシリコン微粉末のエタノールスラリー（固体濃度 26.6%、22.56 質量部）をビーカー中で 1600 質量部のエタノールに投入し、フェノール樹脂（炭化度 40%、5 質量部）を加え、攪拌を行いながら 10 分間、超音波処理を行った。

[0249] シリコン微粉末、および、フェノール樹脂が分散したエタノール溶液に上記膨張黒鉛（12 質量部）を加え、膨張黒鉛とシリコン微粉末とフェノール樹脂とを含む均一混合スラリーを調製した。エバポレーターを用い、このスラリーからエタノールを回収し、粉末の混合物を得た。

(プレス工程)

3 本ローラー（EKAKT50）を用い、上記粉末の混合物のプレスを行った。この処理で開いていた膨張黒鉛の層が閉じ、層間距離が縮まり、また密度も上昇し、次の球形化工程での衝突エネルギーを上昇させることで、球形化の効率を上げることが可能となる。

(球形化工程)

ニューパワーミル、PM-2005M-1380W（大阪ケミカル株式会社）（回転速度：20000 rpm、処理時間：90 秒を 10 回）を用いて、上記で得られた粉末の混合物を球形状に造粒成形を行った。

(加熱処理（焼成、炭化处理））

窒素を流しながら（ $1\text{ L}/\text{min}$ ）、球状の混合物を 900°C で1時間加熱することで、フェノール樹脂の炭化を同時に行った。これにより、黒鉛成分の含有量60質量部、シリコンの含有量30質量部、フェノール樹脂由来のハードカーボンの含有量10質量部からなる略球形の混合物を得た。

（コールタールピッチによる被覆）

得られた略球形の混合物（100質量部）を、コールタールピッチ（炭化度45%、66.67質量部）をキノリン（300質量部）に溶解させた溶液中で加え、10分間攪拌した後、以下の方法を用い焼成を行い、被覆を行った。

（焼成）

窒素を流しながら（ $1\text{ L}/\text{min}$ ）、昇温度速度を $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とし、混合物を 600°C で2時間加熱することで、コールタールピッチをソフトカーボンへ変性させた。これにより、黒鉛成分の含有量60質量部、シリコンの含有量30質量部、フェノール樹脂由来のハードカーボンの含有量10質量部、コールタールピッチ由来のソフトカーボンの含有量30質量部からなる略球形のリチウム二次電池用複合活物質を得た。

[0250] その物性は以下の通りである。粒度分布D50： $19\mu\text{m}$ 、BET比表面積： $7.6\text{ m}^2/\text{g}$ 、形状：略球状

10 kV 以下の低加速電圧にて、SEM（走査型電子顕微鏡）を用いてリチウム二次電池用複合活物質の2次電子像から、リチウム二次電池用複合活物質においては、黒鉛成分および電池活物質がソフトカーボンで覆われた構造であることが分かった。

[0251] また、上記（コールタールピッチによる被覆）を実施する前の略球形の混合物のBET比表面積が $54\text{ m}^2/\text{g}$ であり、得られた略球形のリチウム二次電池用複合活物質のBET比表面積が $7.6\text{ m}^2/\text{g}$ であり、BET比表面積が大きく低下している点からも、黒鉛成分および電池活物質がソフトカーボンで覆われた構造をとっていることが分かる。

[0252] なお、SEM観察により観察されるリチウム二次電池用複合活物質表面上

に露出している露出しているシリコンの面積率は2%以下であった。

[0253] さらに、リチウム二次電池用複合活物質中には、黒鉛が観察された。なお、黒鉛の厚みは20nm程度（グラフェンシートの積総数60）であった。

[0254] また、完成したリチウム二次電池用複合活物質に電解液（エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比1対1の混合溶媒とし、 LiPF_6 を1.2mol/Lの濃度になるように溶解させ、これにフルオロエチレンカーボネートを2体積%添加したものを使用した）をアルゴン雰囲気中に12時間浸漬し、乾燥後、断面をEDSにて電解液の成分であるF元素、P元素のマッピングを行い、浸漬の有無を確認した結果、浸漬は認められなかった（図6）。

（負極製造）

上記リチウム二次電池用複合活物質95.5質量部、SBR（スチレンブタジエンゴム）2.5質量部、CMC（カルボキシメチルセルロース）1.5質量部、導電用カーボンブラック0.5質量部、および水100質量部を秤り取り、双腕型ミキサーを用いて3分間混合することで塗工用スラリーを調製した。本スラリーを銅箔に塗工し、乾燥して、負極を製造した。

（正極製造）

$\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ 84質量部、PVDF含有NMP溶液（PVDF：ポリフッ化ビニリデン、NMP：メチルピロリドン）（含有量：12重量%）66質量部、導電用カーボンブラック8質量部、およびNMP29質量部を秤り取り、双腕型ミキサーを用いて3分間混合することで塗工用スラリーを調製した。本スラリーをアルミ箔に塗工し、乾燥して、正極を製造した。

（フルセル製造）

上記負極と正極を電極とし、エチレンカーボネート：ジエチルカーボネート＝1：1、1.2mol/リットルの LiPF_6 電解液、さらに2体積%のフルオロエチレンカーボネートを加えてフルセルを作製し、以下の電池評価を行った。

(電池評価：電極膨張測定)

上記フルセルを用いて、サイクル試験を行った。その際、充放電容量を測定すると共に、100サイクルでの1サイクル目に対する容量維持率を比較した。その後、セルを分解し、電極を取り出し、電極の厚みの変化（電極膨張率） $\{ (\text{試験後の電極の厚み} - \text{試験前の電極の厚み}) / \text{試験前の電極の厚み} \times 100 \}$ を測定した。なお、充放電のレートは0.5Cを用い、充電側でのカットオフ電圧は4.0V、放電側のカットオフ電圧は2.7Vとし、サイクル実験（100回）を行った。

[0255] なお、サイクル試験前の電極の形状は、直径14mmで厚みが55 μm の円盤状であった。なお、厚みは平均値であり、円盤の中心と、他の任意の3点の厚みを測定して、それらを算術平均した値である。また、サイクル試験後の電極の厚みも、同様に、円盤の中心と、他の任意の3点の厚みを測定して、それらを算術平均した値である。電極膨張率は、上述したように、サイクル試験前の電極の厚みを基準とし、その増加量を基準値で割った値である。

(電極変位評価用セルによる過膨張測定)

負極電極の膨張変位を測定する電極変位セルを用いて過膨張量を測定した。下部に正極、上部に負極とし、負極電極上部にピストン状の支柱をバネで固定することで電極の膨張変位が支柱に伝わる構造とした。また、正極電極と負極電極の間に硬質状のガラスフィルターを挿入し、固定することで負極側の膨張変位のみを測定した。さらに支柱の表面にレーザー変位計を設置することで、電極の膨張変位の測定を可能とした。レーザー変位計は、一般に市販されている変位計を用いた。変位量のデータは、データロガーに接続し、データ記録を行った。

[0256] 評価用セルは、グローブボックス中で組み立てた。評価セルに、16mm ϕ の金属リチウム、16mm ϕ のガラスフィルター、21mm ϕ の硬質ガラスフィルター、21mm ϕ のポリプロピレン製セパレータ、13.8mm ϕ の上記負極を、各々、電解液にディップした後、この順に積層し、最後に上

記のピストン状の支柱をバネで固定し、蓋で密閉した。電解液はエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比 1 対 1 の混合溶媒とし、添加剤は FEC（フルオロエチレンカーボネート）とし、 LiPF_6 を 1.2 mol/L の濃度になるように溶解させたものを使用した。組立後、電極を充放電装置に接続した。

- [0257] 評価用セルは 25°C の恒温室にて、サイクル試験した。充電は、 2 mA の定電流で 0.01 V まで充電後、 0.01 V の定電圧で電流値が 0.2 mA になるまで行った。また放電は、 2 mA の定電流で 1.5 V の電圧値まで行った。充放電開始と同時にレーザー変位計の記録を開始した。上記複合活物質を用いて上述に従って電極を作製して初期厚みを測定した後、電極変位評価用セルを組み立て、レーザー変位計で電極厚みの充放電による変化を調べた。ここで、レーザー変位計の初期位置から電極の初期厚みを差し引いた高さを原点（0%）、初回充電による極大位置を 100% として、過膨張率を定義し、充放電サイクルによる充放電容量および膨張率の変化を測定した。
- [0258] また、100 サイクル中の最大のクーロン効率「Max クーロン効率」も合わせて測定した。
- [0259] 結果を表 2 にまとめて示す。

<実施例 7>

実施例 6 と同様に（膨張黒鉛の調製）、（混合工程）、（プレス工程）、および、（球形化工程）を実施して、略球形の混合物を得た。

（コールタールピッチとの混合）

得られた略球形の混合物（100 質量部）を、コールタールピッチ（炭化度 38%、78.62 質量部）をキノリン（100 質量部）に溶解させた溶液中で加え、10 分間攪拌し、混合物を得た。

（焼成）

窒素を流しながら（ 5 L/min ）、昇温度速度を 5°C/min とし、混合物を 750°C で 1 時間、加熱することで、コールタールピッチをソフトカーボンへ変性させた。これにより、黒鉛成分の含有量 60 質量部、シリコン

の含有量 30 質量部、フェノール樹脂由来のハードカーボンの含有量 10 質量部、コールタールピッチ由来のソフトカーボンの含有量 30 質量部からなる略球形のリチウム二次電池用複合活物質を得た。

[0260] その物性は以下の通りである。粒度分布 D 50 : $12\ \mu\text{m}$ 、D 90 : $27\ \mu\text{m}$ 、比表面積 : $22.0\ \text{m}^2/\text{g}$ 、形状 : 略球状

10 kV 以下の低加速電圧にて、SEM（走査型電子顕微鏡）を用いてリチウム二次電池用複合活物質の 2 次電子像から、リチウム二次電池用複合活物質においては、黒鉛成分および電池活物質がソフトカーボンで覆われた構造であることが分かった。

[0261] また、リチウム二次電池用複合活物質中には、薄片化黒鉛が観察された。なお、薄片化黒鉛の厚みは 20 nm 程度（グラフェンシートの積総数 60）であった。また、同様に浸漬の有無を確認した結果、浸漬は認められなかった。

[0262] 次に、得られたリチウム二次電池用複合活物質を用いて、ハーフセルを製造して、各種評価を実施した。

（ハーフセル用リチウム二次電池用負極の作製）

得られたリチウム二次電池用複合活物質を 95.5 質量部（固形分全量中の含有量。以下同じ。）に対して、導電助剤としてアセチレンブラック 0.5 質量部と、バインダとして CMC 1.5 質量部と SBR 2.5 質量部、水とを混合してリチウム二次電池用負極合剤含有スラリーを調製した。

[0263] 得られたスラリーを、アプリケータを用いて固形分塗布量が $3\ \text{mg}/\text{cm}^2$ になるように厚みが $15\ \mu\text{m}$ の銅箔に塗布し、 110°C で定置運転乾燥機にて 0.5 時間乾燥した。乾燥後、 $14\ \text{mm}\ \phi$ の円形に打ち抜き、さらに真空下、 110°C で 3 時間熱処理して、負極合剤層を形成したリチウム二次電池用負極を得た。

[0264] （評価用ハーフセルの作製）

評価用セルは、グローブボックス中でスクリーセルに上記負極、 $24\ \text{mm}\ \phi$ のポリプロピレン製セパレータ、 $21\ \text{mm}\ \phi$ のガラスフィルター、18

mmφで厚み0.2mmの金属リチウムおよびその基材のステンレス箔を、各々、電解液にディップしたのち、この順に積層し、最後に蓋をねじ込み作製した。電解液はエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比1対1の混合溶媒とし、 LiPF_6 を 1.2 mol/L の濃度になるように溶解させ、これにフルオロエチレンカーボネートを2体積%添加したものを使用した。評価用セルは、さらにシリカゲルを入れた密閉ガラス容器に入れて、シリコンゴムの蓋を通した電極を充放電装置に接続した。

[0265] (ハーフセル評価条件)

ハーフ評価用セルは 25°C の恒温室にて、サイクル試験した。充電は、 2 mA の定電流で 0.01 V まで充電後、 0.01 V の定電圧で電流値が 0.2 mA になるまで行った。また放電は、 2 mA の定電流で 1.5 V の電圧値まで行った。放電容量と初期充放電効率、初回充放電試験の結果とした。

[0266] また、サイクル特性は、前記充放電条件にて50回及び、100回充放電試験した後の放電容量を初回の放電容量を比較し、その容量維持率として評価した。

<実施例8>

実施例6と同様に（膨張黒鉛の調製）、（混合工程）、（プレス工程）、および、（球形化工程）を実施して、略球形の混合物を得た。

（コールタールピッチとの混合）

得られた略球形の混合物（100質量部）を、平均粒径（ D_{50} ） $30\text{ }\mu\text{m}$ のコールタールピッチ（炭化度38%、78.62質量部）をエタノール（800質量部）に溶解させた溶液中で加え、30分間攪拌後、エバポレーターで乾燥し、混合物を得た。

（焼成）

窒素を流しながら（ 5 L/min ）、昇温度速度を 5°C/min とし、混合物を 900°C で1時間、加熱することで、コールタールピッチをソフトカーボンへ変性させた。これにより、黒鉛成分の含有量60質量部、シリコンの含有量30質量部、フェノール樹脂由来のハードカーボンの含有量10質

量部、コールタールピッチ由来のソフトカーボンの含有量30質量部からなる略球形のリチウム二次電池用複合活物質を得た。

[0267] その物性は以下の通りである。粒度分布D50：16 μ m、D90：33 μ m、比表面積：16.0m²/g、形状：略球状

10kV以下の低加速電圧にて、SEM（走査型電子顕微鏡）を用いてリチウム二次電池用複合活物質の2次電子像から、リチウム二次電池用複合活物質においては、黒鉛成分および電池活物質がソフトカーボンで覆われた構造であることが分かった。

[0268] また、リチウム二次電池用複合活物質中には、薄片化黒鉛が観察された。なお、薄片化黒鉛の厚みは20nm程度（グラフェンシートの積総数60）であった。また、同様に電解液浸漬の有無を確認した結果、浸漬は認められなかった。

[0269] 次に、得られたリチウム二次電池用複合活物質を用いて、ハーフセルを製造して、各種評価を実施した。

<実施例9>

実施例6と同様に（膨張黒鉛の調製）、（混合工程）、（プレス工程）、および、（球形化工程）を実施して、略球形の混合物を得た。

（コールタールピッチとの混合）

得られた略球形の混合物（100質量部）を、平均粒径（D50）30 μ mのコールタールピッチ（炭化度38%、78.62質量部）に加え、20分間攪拌後、混合物を得た。

（焼成）

窒素を流しながら（5L/min）、昇温度速度を5℃/minとし、混合物を750℃で1時間、加熱することで、コールタールピッチをソフトカーボンへ変性させた。これにより、黒鉛成分の含有量60質量部、シリコンの含有量30質量部、フェノール樹脂由来のハードカーボンの含有量10質量部、コールタールピッチ由来のソフトカーボンの含有量30質量部からなる略球形のリチウム二次電池用複合活物質を得た。

[0270] その物性は以下の通りである。粒度分布D50：15 μm 、D90：32 μm 、比表面積：28.0 m^2/g 、形状：略球状

10kV以下の低加速電圧にて、SEM（走査型電子顕微鏡）を用いてリチウム二次電池用複合活物質の2次電子像から、リチウム二次電池用複合活物質においては、黒鉛成分および電池活物質がソフトカーボンで覆われた構造であることが分かった。

[0271] また、リチウム二次電池用複合活物質中には、薄片化黒鉛が観察された。なお、薄片化黒鉛の厚みは20nm程度（グラフェンシートの積総数60）であった。また、同様に電解液浸漬の有無を確認した結果、浸漬は認められなかった。

[0272] 次に、得られたリチウム二次電池用複合活物質を用いて、ハーフセルを製造して、各種評価を実施した。

<実施例10>

実施例6と同様に（膨張黒鉛の調製）、（混合工程）、（プレス工程）、および、（球形化工程）を実施して、略球形の混合物を得た。

（コールタールピッチとの混合）

得られた略球形の混合物（100質量部）を、コールタールピッチ（炭化度38%、131.58質量部）をキノリン（100質量部）に溶解させた溶液中で加え、10分間攪拌し、混合物を得た。

（焼成）

窒素を流しながら（5L/min）、昇温度速度を5℃/minとし、混合物を600℃で2時間、加熱することで、コールタールピッチをソフトカーボンへ変性させた。これにより、黒鉛成分の含有量60質量部、シリコンの含有量30質量部、フェノール樹脂由来のハードカーボンの含有量10質量部、コールタールピッチ由来のソフトカーボンの含有量50質量部からなる略球形のリチウム二次電池用複合活物質を得た。

[0273] その物性は以下の通りである。粒度分布D50：19 μm 、D90：35 μm 、比表面積：10.0 m^2/g 、形状：略球状

10 kV以下の低加速電圧にて、SEM（走査型電子顕微鏡）を用いてリチウム二次電池用複合活物質の2次電子像から、リチウム二次電池用複合活物質においては、黒鉛成分および電池活物質がソフトカーボンで覆われた構造であることが分かった。

[0274] また、リチウム二次電池用複合活物質中には、薄片化黒鉛が観察された。なお、薄片化黒鉛の厚みは20 nm程度（グラフェンシートの積総数60）であった。また、同様に電解液浸漬の有無を確認した結果、浸漬は認められなかった。

[0275] 次に、得られたリチウム二次電池用複合活物質を用いて、ハーフセルを製造して、各種評価を実施した。

<実施例11>

実施例6と同様に（膨張黒鉛の調製）、（混合工程）、（プレス工程）、および、（球形化工程）を実施して、略球形の混合物を得た。

（コールタールピッチとの混合）

得られた略球形の混合物（100質量部）を、コールタールピッチ（炭化度38%、13.16質量部）をキノリン（100質量部）に溶解させた溶液中で加え、10分間攪拌し、混合物を得た。

（焼成）

窒素を流しながら（5 L/min）、昇温度速度を5℃/minとし、混合物を600℃で2時間、加熱することで、コールタールピッチをソフトカーボンへ変性させた。これにより、黒鉛成分の含有量60質量部、シリコンの含有量30質量部、フェノール樹脂由来のハードカーボンの含有量10質量部、コールタールピッチ由来のソフトカーボンの含有量5質量部からなる略球形のリチウム二次電池用複合活物質を得た。

[0276] その物性は以下の通りである。粒度分布D50：12 μm、D90：28 μm、比表面積：43.0 m²/g、形状：略球状

10 kV以下の低加速電圧にて、SEM（走査型電子顕微鏡）を用いてリチウム二次電池用複合活物質の2次電子像から、リチウム二次電池用複合活

物質においては、黒鉛成分および電池活物質がソフトカーボンで覆われた構造であることが分かった。

[0277] また、リチウム二次電池用複合活物質中には、薄片化黒鉛が観察された。なお、薄片化黒鉛の厚みは20 nm程度（グラフェンシートの積総数60）であった。

[0278] 次に、得られたリチウム二次電池用複合活物質を用いて、ハーフセルを製造して、各種評価を実施した。

<実施例12>

実施例6と同様に（膨張黒鉛の調製）、（混合工程）、（プレス工程）、および、（球形化工程）を実施して、略球形の混合物を得た。

（コールタールピッチとの混合）

実施例8と同様にコールタールピッチを混合し、混合物を得た。

（焼成）

窒素を流しながら（5 L/min）、昇温度速度を1°C/minとし、混合物を900°Cで2時間、加熱することで、コールタールピッチをソフトカーボンへ変性させた。これにより、黒鉛成分の含有量60質量部、シリコンの含有量30質量部、フェノール樹脂由来のハードカーボンの含有量10質量部、コールタールピッチ由来のソフトカーボンの含有量30質量部からなる略球形のリチウム二次電池用複合活物質を得た。

[0279] その物性は以下の通りである。粒度分布D50：16 μm、D90：33 μm、比表面積：41.0 m²/g、形状：略球状

10 kV以下の低加速電圧にて、SEM（走査型電子顕微鏡）を用いてリチウム二次電池用複合活物質の2次電子像から、リチウム二次電池用複合活物質においては、黒鉛成分および電池活物質がソフトカーボンで覆われた構造であることが分かった。

[0280] また、リチウム二次電池用複合活物質中には、薄片化黒鉛が観察された。なお、薄片化黒鉛の厚みは20 nm程度（グラフェンシートの積総数60）であった。

[0281] 次に、得られたリチウム二次電池用複合活物質を用いて、ハーフセルを製造して、各種評価を実施した。

<実施例 13>

実施例 6 と同様に（膨張黒鉛の調製）、（混合工程）、（プレス工程）、および、（球形化工程）を実施して、略球形の混合物を得た。

（コールタールピッチとの乾式気相混合の準備）

得られた略球形の混合物（100質量部）と坩堝の容器に入れた平均粒径（D50） $30\mu\text{m}$ のコールタールピッチ（炭化度38%、280質量部）を直接混合せずに同じ黒鉛製の容器に入れ、黒鉛製の蓋をして密閉した。

（焼成）

窒素を流しながら（ $5\text{L}/\text{min}$ ）、昇温度速度を $5^\circ\text{C}/\text{min}$ とし、混合物を 900°C で1時間、加熱することで、コールタールピッチの溶融、気相状のものが上記略球形の混合物に気相付着し、コールタールピッチをソフトカーボンへ変性させた。これにより、黒鉛成分の含有量60質量部、シリコンの含有量30質量部、フェノール樹脂由来のハードカーボンの含有量10質量部、コールタールピッチ由来のソフトカーボンの含有量5質量部からなる略球形のリチウム二次電池用複合活物質を得た。

[0282] その物性は以下の通りである。粒度分布D50： $27\mu\text{m}$ 、D90： $55\mu\text{m}$ 、比表面積： $5.1\text{m}^2/\text{g}$ 、形状：略球状

10kV 以下の低加速電圧にて、SEM（走査型電子顕微鏡）を用いてリチウム二次電池用複合活物質の2次電子像から、リチウム二次電池用複合活物質においては、黒鉛成分および電池活物質がソフトカーボンで覆われた構造であることが分かった。

[0283] また、リチウム二次電池用複合活物質中には、薄片化黒鉛が観察された。なお、薄片化黒鉛の厚みは 20nm 程度（グラフェンシートの積総数60）であった。

[0284] 次に、得られたリチウム二次電池用複合活物質を用いて、ハーフセルを製

造して、各種評価を実施した。

<実施例 14>

実施例 6 と同様に黒鉛成分の含有量 60 質量部、シリコンの含有量 30 質量部、フェノール樹脂由来のハードカーボンの含有量 10 質量部、コールタールピッチ由来のソフトカーボンの含有量 30 質量部からなる略球形のリチウム二次電池用複合活物質を得た。

(コールタールピッチとの乾式気相混合の準備)

得られた略球形の混合物 (100 質量部) と坩堝の容器に入れた平均粒径 (D50) $30\ \mu\text{m}$ のコールタールピッチ (炭化度 38%、280 質量部) を直接混合せずに同じ黒鉛製の容器に入れ、黒鉛製の蓋をして密閉した。

(焼成)

窒素を流しながら ($5\ \text{L}/\text{min}$)、昇温度速度を $5^\circ\text{C}/\text{min}$ とし、混合物を 900°C で 1 時間、加熱することで、コールタールピッチの溶融、気相状のものが上記略球形の混合物に気相付着し、コールタールピッチをソフトカーボンへ変性させた。これにより、黒鉛成分の含有量 60 質量部、シリコンの含有量 30 質量部、フェノール樹脂由来のハードカーボンの含有量 10 質量部、コールタールピッチ由来のソフトカーボンの含有量 7 質量部からなる略球形のリチウム二次電池用複合活物質を得た。

[0285] その物性は以下の通りである。粒度分布 D50 : $19\ \mu\text{m}$ 、D90 : $35\ \mu\text{m}$ 、比表面積 : $9.0\ \text{m}^2/\text{g}$ 、形状 : 略球状

10 kV 以下の低加速電圧にて、SEM (走査型電子顕微鏡) を用いてリチウム二次電池用複合活物質の 2 次電子像から、リチウム二次電池用複合活物質においては、黒鉛成分および電池活物質がソフトカーボンで覆われた構造であることが分かった。

[0286] また、リチウム二次電池用複合活物質中には、薄片化黒鉛が観察された。なお、薄片化黒鉛の厚みは $20\ \text{nm}$ 程度 (グラフェンシートの積総数 60) であった。

[0287] 次に、得られたリチウム二次電池用複合活物質を用いて、ハーフセルを製

造して、各種評価を実施した。

<実施例 15>

実施例 6 と同様に黒鉛成分の含有量 60 質量部、シリコンの含有量 30 質量部、フェノール樹脂由来のハードカーボンの含有量 10 質量部、コールタールピッチ由来のソフトカーボンの含有量 30 質量部からなる略球形のリチウム二次電池用複合活物質を得た。

(コールタールピッチとの乾式気相混合の準備)

得られた略球形の混合物 (100 質量部) と坩堝の容器に入れた平均粒径 (D50) 30 μm のコールタールピッチ (炭化度 38%、280 質量部) を直接混合せずに同じ黒鉛製の容器に入れ、黒鉛製の蓋をして密閉した。

(焼成)

窒素を流しながら (5 L/min)、昇温度速度を 5°C/min とし、混合物を 900°C で 1 時間、加熱することで、コールタールピッチの溶融、気相状のものが上記略球形の混合物に気相付着し、コールタールピッチをソフトカーボンへ変性させた。これにより、黒鉛成分の含有量 60 質量部、シリコンの含有量 30 質量部、フェノール樹脂由来のハードカーボンの含有量 10 質量部、コールタールピッチ由来のソフトカーボンの含有量 7 質量部からなる略球形のリチウム二次電池用複合活物質を得た。

[0288] その物性は以下の通りである。比表面積: 10.0 m^2/g 、形状: 略球状

10 kV 以下の低加速電圧にて、SEM (走査型電子顕微鏡) を用いてリチウム二次電池用複合活物質の 2 次電子像から、リチウム二次電池用複合活物質においては、黒鉛成分および電池活物質がソフトカーボンで覆われた構造であることが分かった。

[0289] また、リチウム二次電池用複合活物質中には、薄片化黒鉛が観察された。なお、薄片化黒鉛の厚みは 20 nm 程度 (グラフェンシートの積総数 60) であった。また、同様に電解液浸漬の有無を確認した結果、浸漬は認められなかった。

[0290] 次に、得られたリチウム二次電池用複合活物質を用いて、ハーフセルを製

造して、各種評価を実施した。

<実施例 16>

シリコンの含有量 50 質量部とした以外、実施例 6 と同様に黒鉛成分の含有量 60 質量部、フェノール樹脂由来のハードカーボンの含有量 10 質量部、コールタールピッチ由来のソフトカーボンの含有量 30 質量部からなる略球形のリチウム二次電池用複合活物質を得た。

(コールタールピッチとの乾式気相混合の準備)

得られた略球形の混合物 (100 質量部) と坩堝の容器に入れた平均粒径 (D50) $30\ \mu\text{m}$ のコールタールピッチ (炭化度 38%、280 質量部) を直接混合せずに同じ黒鉛製の容器に入れ、黒鉛製の蓋をして密閉した。

(焼成)

窒素を流しながら ($5\ \text{L}/\text{min}$)、昇温度速度を $5^\circ\text{C}/\text{min}$ とし、混合物を 900°C で 1 時間、加熱することで、コールタールピッチの溶融、気相状のものが上記略球形の混合物に気相付着し、コールタールピッチをソフトカーボンへ変性させた。これにより、黒鉛成分の含有量 60 質量部、シリコンの含有量 30 質量部、フェノール樹脂由来のハードカーボンの含有量 10 質量部、コールタールピッチ由来のソフトカーボンの含有量 7 質量部からなる略球形のリチウム二次電池用複合活物質を得た。

[0291] その物性は以下の通りである。比表面積: $6.2\ \text{m}^2/\text{g}$ 、形状: 略球状

10 kV 以下の低加速電圧にて、SEM (走査型電子顕微鏡) を用いてリチウム二次電池用複合活物質の 2 次電子像から、リチウム二次電池用複合活物質においては、黒鉛成分および電池活物質がソフトカーボンで覆われた構造であることが分かった。

[0292] また、リチウム二次電池用複合活物質中には、薄片化黒鉛が観察された。なお、薄片化黒鉛の厚みは $20\ \text{nm}$ 程度 (グラフェンシートの積総数 60) であった。また、同様に電解液浸漬の有無を確認した結果、浸漬は認められなかった。

[0293] 次に、得られたリチウム二次電池用複合活物質を用いて、ハーフセルを製

造して、各種評価を実施した。

<比較例 3>

黒鉛の含有量 70 質量部、金属 Si の含有量 30 質量部からなる略球形のリチウム二次電池用複合活物質を得た。なお、このリチウム二次電池用複合活物質には、ハードカーボンとソフトカーボンは含まれていない。また、同様に電解液浸漬の有無を確認した結果、浸漬が認められた。

<比較例 4>

実施例 1 と同様に（膨張黒鉛の調製）、（混合工程）、（プレス工程）、および、（球形化工程）を実施して、略球形の混合物を得て、コールタールピッチとの混合はしなかった。これにより、黒鉛成分の含有量 60 質量部、シリコンの含有量 30 質量部、フェノール樹脂由来のハードカーボンの含有量 10 質量部、からなる略球形のリチウム二次電池用複合活物質を得た。

[0294] その物性は以下の通りである。粒度分布 D 50 : 20 μm 、D 90 : 37 μm 、比表面

積 : 44.0 m^2/g 、形状 : 略球状

10 kV 以下の低加速電圧にて、SEM（走査型電子顕微鏡）を用いてリチウム二次電池用複合活物質の 2 次電子像から、リチウム二次電池用複合活物質においては、ソフトカーボンの存在は認められなかった

また、リチウム二次電池用複合活物質中には、薄片化黒鉛が観察された。なお、薄片化黒鉛の厚みは 20 nm 程度（グラフェンシートの積総数 60）であった。また、同様に電解液浸漬の有無を確認した結果、浸漬が認められた（図 7）。

[0295] 次に、得られたリチウム二次電池用複合活物質を用いて、ハーフセルを製造して、各種評価を実施した。

[0296]

[表2]

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 1.1	実施例 1.2	実施例 1.3	実施例 1.4	実施例 1.5	実施例 1.6	比較例 3	比較例 4
ターナルセル製造方法	複合活物質+導電剤+バインダー (乾式)	複合活物質+導電剤+バインダー (乾式)	複合活物質+導電剤+バインダー (乾式)	複合活物質+導電剤+バインダー (乾式)	複合活物質+導電剤+バインダー (乾式)	複合活物質+導電剤+バインダー (乾式)	複合活物質+導電剤+バインダー (乾式)	複合活物質+導電剤+バインダー (乾式)	複合活物質+導電剤+バインダー (乾式)	複合活物質+導電剤+バインダー (乾式)	複合活物質+導電剤+バインダー (乾式)	複合活物質+導電剤+バインダー (乾式)
電圧条件												
・充電電圧 (V)	6.20	7.50	9.00	7.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50
・充電速度 (mA/g)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
・気相組成条件 (h)	—	—	—	—	—	—	500°C (1h)	900°C (1h)	600°C (1h)	900°C (1h)	—	—
陽極含有量 (質量%)	60	60	60	60	50	50	60	60	60	40	70	60
SEI含有量 (質量%)	30	30	30	30	30	30	30	20	30	50	30	30
ハートカーボン含有量 (質量%)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	0	10
ソフトカーボン含有量 (質量%)	30	30	30	30	30	30	30	7	7	10	0	0
SEI半導体厚 (nm)	6.3	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4
SEI比表面積 (m ² /g)	120	70	70	70	100	100	100	100	100	100	100	100
複合活物質比表面積 (m ² /g)	19	13	16	15	19	12	16	19	19	19	19	19
複合導電剤比表面積 (m ² /g)	25	27	23	32	35	28	33	25	25	25	25	25
複合導電剤比表面積 (m ² /g)	7.6	22	16	28	10	41	5.1	9	10	6.2	—	44
比表面積 (重量%)	59.96	99.99	99.98	99.99	99.98	99.99	99.98	99.98	99.98	99.98	99.99	99.99
原料中の水分 (重量%)	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.3
評価セル	フルセル	ハーフセル	ハーフセル	ハーフセル	ハーフセル	ハーフセル	ハーフセル	ハーフセル	ハーフセル	ハーフセル	フルセル	ハーフセル
1st dischg (mAh/g)	937	1058	999	1075	945	920	1155	1647	951	1399	1170	1607
1st dischg (mAh/g)	701	950	821	873	774	721	990	894	782	1136	950	875
初期クーロン効率 (%)	77.0	83.2	83.7	81.2	79.7	80.9	94.9	81.3	82.3	84.9	—	70.7
最終クーロン効率 (%)	99.9	99.8	99.8	99.8	97.6	96.3	98.5	96.1	98.8	98.7	98.6	96.0
50サイクル後の容量保持率 (%)	89	90	93	92	83	95	75	90	89	89 (20分後)	93	77
100サイクル後の容量保持率 (%)	78	80	87	85	67	86	60	80	78	—	95	59
100サイクル後の膨張率 (%)	25	30	28	26	130	136	214	15	10	32 (20分後)	416	388
50サイクル後の膨張率 (%)	119	150	118	91	115	130	192	136	105	102 (20分後)	240	250
電解液の含有量	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり	あり

[0297] 上記表2に示すように、本発明のリチウム二次電池用複合活物質を用いたフルセル及びハーフセルの評価の結果、優れたクーロン効率を示し、サイクル特性に優れることが確認された。また、該複合活物質を含む電極も膨張が抑制されていることが確認された。

[0298] 一方、比較例 3～4 では、実施例 6～16 と比較して、サイクル特性に劣り、電極の膨張率及び、過膨張率も大きかった。

符号の説明

[0299] 1 複合活物質（黒部）

2 電解液成分 F 元素（白部）

本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。

[0300] なお、本出願は、2015年02月6日出願の日本国特許出願（特願2015-022640）及び2015年12月24日出願の日本国特許出願（特願2015-252325）に基づいており、その全体が引用により援用される。また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] S i または S i 合金と、炭素質物または炭素質物と黒鉛成分とを、含んでなるリチウム二次電池用複合活物質において、該活物質の平均粒径 (D 5 0) が $1 \sim 40 \mu\text{m}$ 、比表面積が $0.5 \sim 45 \text{m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径が $10 \sim 40 \text{nm}$ 、開気孔体積が $0.06 \text{cm}^3/\text{g}$ 以下であるリチウム二次電池用複合活物質。
- [請求項2] 前記 S i または S i 合金の平均粒径 (D 5 0) が $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ であり、炭素質物が少なくとも活物質表面を覆っている請求項 1 に記載のリチウム二次電池用複合活物質。
- [請求項3] 前記 S i または S i 合金が、炭素質物と共に $0.2 \mu\text{m}$ 以下の厚みの黒鉛薄層の間に挟まった構造であり、その構造が積層および／または網目状に広がっており、該黒鉛薄層が活物質粒子の表面付近で湾曲して活物質粒子を覆っており、最外層の表面を炭素質物が覆っている請求項 1 又は 2 に記載のリチウム二次電池用複合活物質。
- [請求項4] 黒鉛成分、ハードカーボン、ソフトカーボン、及びリチウムイオンと化合可能な電池活物質を含む、リチウム二次電池用複合活物質。
- [請求項5] リチウムイオンと化合可能な電池活物質の平均粒径 (D 5 0) が $0.01 \sim 0.6 \mu\text{m}$ 、D 9 0 が $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であり、B E T 法による B E T 比表面積が $40 \sim 300 \text{m}^2/\text{g}$ である請求項 4 に記載のリチウム二次電池用複合活物質。
- [請求項6] 黒鉛成分 15 ～ 65 質量部、ハードカーボン 5 ～ 40 質量部、ソフトカーボン 5 ～ 60 質量部、リチウムイオンと化合可能な電池活物質 5 ～ 80 質量部である請求項 4 又は 5 に記載のリチウム二次電池用複合活物質。
- [請求項7] 該黒鉛成分は、I C P 発光分光分析法による 26 元素 (A l、C a、C r、F e、K、M g、M n、N a、N i、V、Z n、Z r、A g、A s、B a、B e、C d、C o、C u、M o、P b、S b、S e、T h、T l、U) の不純物半定量値より求めた純度が 99.9% 以上 (

1000 ppm以下)で酸素フラスコ燃焼法によるイオンクロマトグラフィー(IC)測定法によるS量が0.3重量wt%以下、及び／又はBET比表面積40 m²/g以下である請求項1～6のいずれかに記載のリチウム二次電池用複合活物質。

[請求項8] 前記SiまたはSi合金の含有量が10～80質量部、前記炭素質物の含有量が90～10質量部である請求項1～3、7のいずれかに記載のリチウム二次電池用複合活物質。

[請求項9] 前記SiまたはSi合金の含有量が10～60質量部、前記炭素質物の含有量が5～60質量部、前記黒鉛成分の含有量が20～80質量部である請求項1～3、7のいずれかに記載のリチウム二次電池用複合活物質。

[請求項10] リチウムイオンと化合可能な電池活物質が、0.2 μm以下の厚みの黒鉛薄層の間に挟まれた構造であり、その構造が積層および／または網目状に広がっており、該黒鉛薄層が活物質粒子の表面付近で湾曲して活物質粒子を覆っている請求項4～7のいずれかに記載のリチウム二次電池用複合活物質。

[請求項11] SiまたはSi合金、炭素前駆体、必要に応じて黒鉛成分を混合する工程と、造粒・圧密化する工程と、混合物を粉碎および球形化処理して略球状の複合粒子を形成する工程と、該複合粒子を不活性雰囲気中で焼成する工程と、炭素前駆体と該複合粒子もしくは焼成粉とを混合する工程及びその混合物を不活性雰囲気中で加熱する事で炭素膜を焼成粉もしくは炭素被覆した複合粒子を得る工程を含む請求項1～3、7～9のいずれかに記載のリチウム二次電池用複合活物質の製造方法。

[請求項12] 請求項11で得られた炭素被覆した複合粒子、球形化した複合粒子もしくは焼成粉と炭素前駆体とを不活性雰囲気中で焼成し炭素膜を複合粒子もしくは焼成粉の内外に被覆する工程を行う請求項11に記載のリチウム二次電池用複合活物質の製造方法。

- [請求項13] 気相で被覆する工程の後、粉碎および球形処理した粉体もしくは焼成粉もしくは炭素被覆した粉体を風力分級する工程を行う請求項11又は12に記載のリチウム二次電池用複合活物質の製造方法。
- [請求項14] 複合粒子及び焼成粉を炭素前駆体と共に不活性雰囲気中で焼成する工程及び炭素前駆体を不活性雰囲気中で加熱する事で炭素膜を焼成粉もしくは炭素被覆した複合粒子もしくは炭素被覆した焼成粉の内外に気相で被覆する工程の温度が、それぞれ300～1200℃である請求項11～13のいずれかに記載のリチウム二次電池用複合活物質の製造方法。
- [請求項15] 黒鉛成分、および、リチウムイオンと化合可能な電池活物質を含む第1混合物に球形化処理を施す球形化工程と、
球形化処理が施された前記第1混合物に対して加熱処理を施す第1加熱工程と、
前記第1加熱工程で得られた焼成物とソフトカーボンの前駆体とを混合して第2混合物を得る混合工程と、
前記第2混合物に対して加熱処理を施す第2加熱工程と、を有する請求項4～7，10のいずれかに記載のリチウム二次電池用複合活物質の製造方法。
- [請求項16] 黒鉛成分、および、リチウムイオンと化合可能な電池活物質を含む第1混合物に球形化処理を施す球形化工程と、
球形化処理が施された第1混合物とソフトカーボンの前駆体とを混合して第3混合物を得る混合工程と、
前記第3混合物に対して加熱処理を施す加熱工程と、を有する請求項4～7，10のいずれかに記載のリチウム二次電池用複合活物質の製造方法。
- [請求項17] 黒鉛成分、ハードカーボン、ソフトカーボンの前駆体、及びリチウムイオンと化合可能な電池活物質を含む第4混合物に球形化処理を施す球形化工程と、

球形化処理が施された前記第4混合物に対して加熱処理を施す加熱工程と、を有する請求項4～7、10のいずれかに記載のリチウム二次電池用複合活物質の製造方法。

[請求項18] 前記ソフトカーボンの前駆体が、石炭系ピッチ、石油系ピッチ、メソフェーズピッチ、コークス、低分子重質油、およびそれらの誘導体からなる群から選択される少なくとも1つである請求項15～17のいずれかに記載のリチウム二次電池用複合活物質の製造方法。

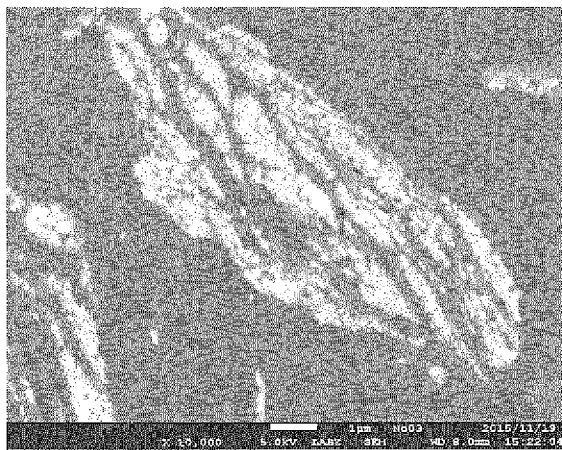
[請求項19] 前記、第2～4混合物に対して、加熱処理を施す加熱工程において、加熱温度400℃以上、昇温速度を1℃/min以上にする請求15～18のいずれかに記載のリチウム二次電池用複合活物質の製造方法。

[請求項20] 請求項1～10のいずれかに記載のリチウム二次電池用複合活物質を含むリチウム二次電池。

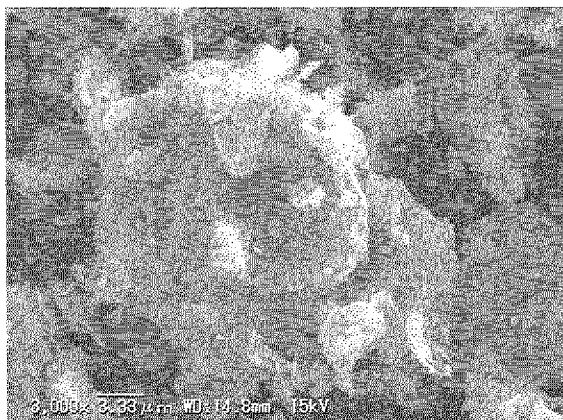
[図1]



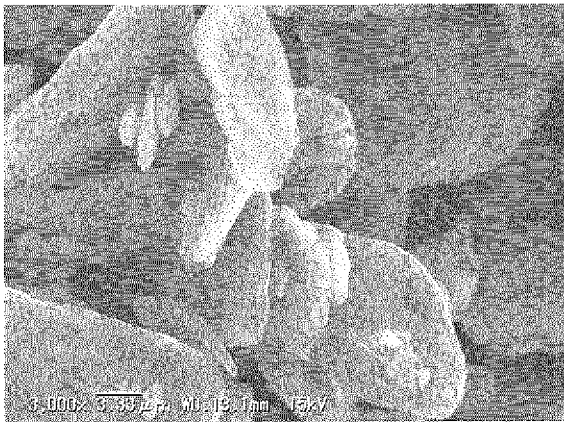
[図2]



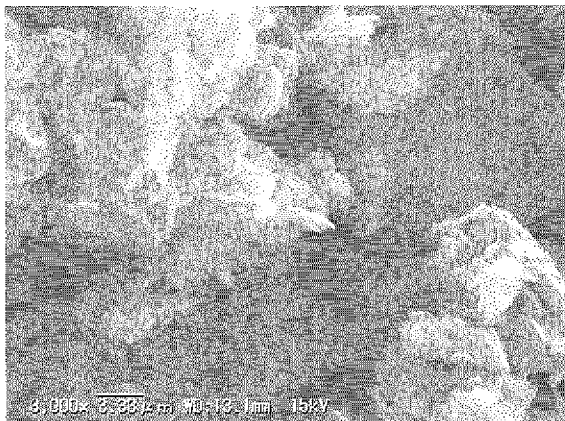
[図3]



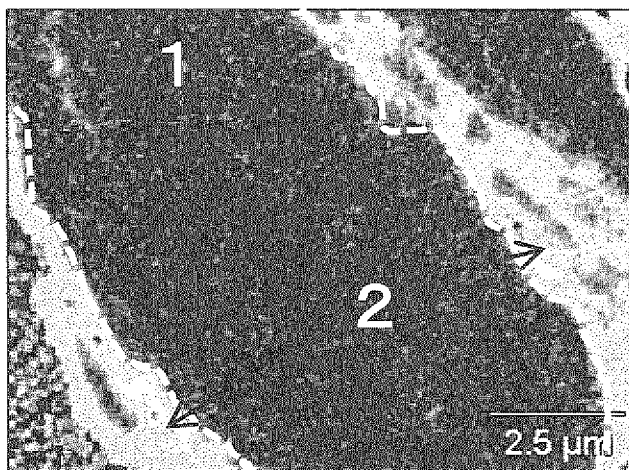
[図4]



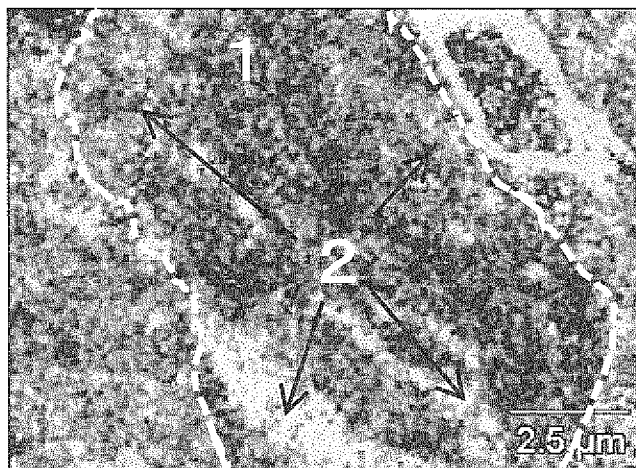
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/053177

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/587(2010.01)i, C01B31/02(2006.01)i, C01B31/04(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/587, C01B31/02, C01B31/04, H01M4/36, H01M4/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-216751 A (Mitsui Mining Co., Ltd.), 02 August 2002 (02.08.2002), & US 2002/86211 A1 & EP 1205989 A2	1-20
A	JP 2010-282942 A (Tohoku University), 16 December 2010 (16.12.2010), (Family: none)	1-20
A	JP 2011-76744 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 14 April 2011 (14.04.2011), (Family: none)	1-20
A	WO 2012/014259 A1 (Hitachi Vehicle Energy, Ltd.), 02 February 2012 (02.02.2012), & US 2013/130114 A1 & CN 103038929 A	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 April 2016 (27.04.16)

Date of mailing of the international search report
17 May 2016 (17.05.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/053177

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-44921 A (Hitachi, Ltd.), 13 March 2014 (13.03.2014), (Family: none)	1-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/587(2010.01)i, C01B31/02(2006.01)i, C01B31/04(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/587, C01B31/02, C01B31/04, H01M4/36, H01M4/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2002-216751 A (三井鉱山株式会社) 2002.08.02, & US 2002/86211 A1 & EP 1205989 A2	1-20
A	JP 2010-282942 A (国立大学法人東北大学) 2010.12.16, (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2011-76744 A (住友ベークライト株式会社) 2011.04.14, (ファミリーなし)	1-20

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27.04.2016

国際調査報告の発送日

17.05.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

渡部 朋也

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

3 6 4 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2012/014259 A1 (日立ビークルエナジー株式会社) 2012. 02. 02, & US 2013/130114 A1 & CN 103038929 A	1-20
A	JP 2014-44921 A (株式会社日立製作所) 2014. 03. 13, (ファミリー なし)	1-20