

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6251964号
(P6251964)

(45) 発行日 平成29年12月27日(2017.12.27)

(24) 登録日 平成29年12月8日(2017.12.8)

(51) Int.Cl.	F 1
HO 1 M 4/587	(2010.01)
HO 1 M 4/133	(2010.01)
HO 1 M 4/36	(2006.01)
HO 1 M 10/0525	(2010.01)
HO 1 M 10/0566	(2010.01)

HO 1 M 4/587
HO 1 M 4/133
HO 1 M 4/36
HO 1 M 10/0525
HO 1 M 10/0566

4/587
4/133
4/36
10/0525
10/0566

請求項の数 6 (全 40 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-32824 (P2013-32824)
(22) 出願日	平成25年2月22日(2013.2.22)
(65) 公開番号	特開2013-201125 (P2013-201125A)
(43) 公開日	平成25年10月3日(2013.10.3)
審査請求日	平成27年12月4日(2015.12.4)
(31) 優先権主張番号	特願2012-39013 (P2012-39013)
(32) 優先日	平成24年2月24日(2012.2.24)
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)

前置審査

(73) 特許権者	000006035 三菱ケミカル株式会社 東京都千代田区丸の内1-1-1
(74) 代理人	110001508 特許業務法人 津国
(72) 発明者	山田 俊介 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
(72) 発明者	石渡 信亨 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
(72) 発明者	布施 亨 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 株式会社三菱化学科学技術研究センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】非水系二次電池用複層構造炭素材、及びそれを用いた非水系二次電池用負極並びに非水系二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

黒鉛質粒子の表面の少なくとも一部が非晶質炭素で被覆されてなり、下記条件(1)~(4)を満たすことを特徴とする非水系二次電池用複層構造炭素材：

(1) 該複層構造炭素材の平均粒径 d_{50} が $19.1 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下である

(2) 該複層構造炭素材の円形度が 0.88 以上である

(3) 下記に定義される圧延荷重(P)と、該複層構造炭素材の d_{50} との比(P/d_{50})が 30 以下である：

$P = (\text{前記複層構造炭素材を使用し、前記複層構造炭素材に対して } 1\text{ 質量\% のカルボキシメチルセルロースナトリウム塩と } 1\text{ 質量\% のスチレン・ブタジエンゴムをバインダーとして含む負極活物質を集電体上に } 12.0 \text{ mg/cm}^2 \text{ の量で付着させた負極活物質層を作製し、前記負極活物質層の密度を } 1.6 \text{ g/cm}^3 \text{ になるよう圧延するのに必要な線圧(} kg/5\text{ cm) })$

(4) 該複層構造炭素材における前記非晶質炭素の添着量が 0.01 以上 2.7 質量% 以下である。

【請求項 2】

前記非水系二次電池用複層構造炭素材のタップ密度が 0.8 g/cm^3 以上 1.3 g/cm^3 以下であることを特徴とする請求項1に記載の非水系二次電池用複層構造炭素材。

【請求項 3】

10

20

前記非水系二次電池用複層構造炭素材のBET法により測定した比表面積が $0.2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $4.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の非水系二次電池用複層構造炭素材。

【請求項4】

前記黒鉛質粒子のラマンR値が 0.1 以上 0.6 以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の非水系二次電池用複層構造炭素材。

【請求項5】

集電体と、該集電体上に形成された複層構造炭素材層とを備える非水系二次電池用負極であって、該複層構造炭素材層が、請求項1～4のいずれかに記載の非水系二次電池用複層構造炭素材を含有することを特徴とする、非水系二次電池用負極。

10

【請求項6】

リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極及び負極、並びに非水系電解液を備える非水系二次電池であって、前記負極が、請求項5に記載の非水系二次電池用負極であることを特徴とする非水系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水系二次電池に用いる複層構造炭素材と、その材料を用いて形成された非水系二次電池用負極と、その負極を有する非水系二次電池に関するものである。

【背景技術】

20

【0002】

近年、電子機器の小型化に伴い、高容量の二次電池に対する需要が高まってきている。特に、ニッケル・カドミウム電池やニッケル・水素電池に比べ、よりエネルギー密度が高く、大電流充放電特性に優れた非水系二次電池が注目されてきている。

【0003】

非水系二次電池の負極材料としては、コストと耐久性の面で、黒鉛材料や非晶質炭素が使用されることが多い。そして、金属電極において充放電を繰り返すと電極溶媒中の金属がデンドライト状に析出して、最終的には正極及び負極を短絡させてしまう問題を解決し、また優れた放電容量、充放電効率及び急速充放電特性等を達成するために、種々の検討がなされている。

30

【0004】

例えば特許文献1には、放電容量および充放電効率が大きなりチウム電池の電極用炭素材の製造方法として、メソフェーズ小球体を 40 / 時 以下の昇温速度で昇温しながら焼成すること、キノリン不溶分 89.5 重量\% 以上及び/又はトルエン不溶分 93.6 重量\% 以上のメソフェーズ小球体を炭素化すること、メソフェーズ小球体を粉碎することで、粒径 d_{50} を $1.3\sim15\mu\text{m}$ の粉粒体とした後、 $600\sim1500$ の温度で炭素化するか、またはメソフェーズ小球体を $600\sim1500$ の温度で炭素化した後、粉碎して平均粒径 d_{50} が $1.8\sim15\mu\text{m}$ の粉粒体とすることを含む、電極用炭素材の製造方法が開示されている。

【0005】

40

また特許文献2には、急速充放電特性と高い容量を得る為に、高い容量を保有するが、充填性の得にくい黒鉛質材料を球形に処理して得られる球形化処理黒鉛及び炭素質粒子を用いる方法、及び得られた球形化処理黒鉛と有機化合物とを混合した後に、その有機化合物を炭素化して得られる複層構造炭素材について開示されている。

【0006】

さらに特許文献3には、黒鉛性炭素質物に対し、黒鉛性炭素質物の表面に、該黒鉛性炭素質物 100 重量部 に対する残炭量として 12 重量部 以下 0.1 重量部 以上となるような極微量(薄い)の有機物の炭化物が付着してなる電極材料が開示されており、それを用いることによって、黒鉛単独や従来の明確な複層構造炭素材に比べ、電気容量が高く、かつリテンションが低く抑えられた、極めて良好な電気的性能を有し、更に電解液に対する安

50

全性も高い非水溶媒二次電池が得られる旨記載されている。

【0007】

特許文献4には、黒鉛質芯材の細孔容積、負極材料の $d_{0.02}$ 、R値及びラマンスペクトルのピーク強度比を一定の範囲にすることで、良好な放電容量、初回充放電効率、レート特性およびサイクル特性を達成したリチウムイオン二次電池用負極材料が記載されている。当該文献の実施例では、黒鉛質芯材となる黒鉛化物の平均粒径は10μmとされている。

【0008】

特許文献5には、少なくともビス(フルオロスルホニル)イミドアニオンからなるイオン液体とリチウム塩とを含有する電解液と正極と負極を有するリチウムイオン電池において、負極活性物質が黒鉛粒子の表面に非晶質炭素を被覆または付着させたものであることを特徴とするリチウムイオン電池により、不可逆容量を低減させて容量を向上させたことが記載されている。当該文献においては、黒鉛粒子の粒径は何ら考慮されていない。10

【0009】

特許文献6には、非晶質炭素で被覆した黒鉛粒子を負極活性物質として使用するとともに、特定の組成の有機電解液を使用した非水系二次電池により、優れた電位平坦性や低温特性、容量を達成したことが記載されている。当該文献の実施例では、負極活性物質の原料として粒径13～18μm程度の黒鉛粒子が使用されている。

【0010】

特許文献7には、天然黒鉛球状化粒子および/または天然黒鉛塊状化粒子が加圧処理された加圧黒鉛粒子の表面に炭化物からなる被覆層が形成されていることを特徴とするリチウムイオン二次電池用黒鉛材料により、優れた電極密度、初期効率及び負荷特性を達成したことが記載されている。当該発明において黒鉛材料の平均粒子径は5～50μmと規定されているものの、実施例で実際に使用されているのは13μmのものまでである。20

【0011】

特許文献8には、X線広角回折法による002面の面間隔、タップ密度、ラマンスペクトルにおけるピーク強度比等が一定の範囲にある二種類の炭素材料を含む負極材料により、優れた急速充放電特性とサイクル特性を達成したことが記載されている。当該負極材料を構成する二種類の炭素材料の平均粒径は2～30μmと規定されているものの、実施例で実際に製造された前記炭素材料の平均粒径は、11.6～13.4μmである。30

【0012】

特許文献9には、平均粒径が10～30μmで、低結晶性炭素被覆層形成前後の比表面積が特定の比率範囲で低減するよう製造された低結晶性炭素被覆黒鉛により、電解液の分解を抑制し、充放電効率とサイクル寿命を改善したことが記載されている。なお、当該文献の実施例では平均粒径が10～30μmで、黒鉛粉末を2.0～4.5質量%のピッチを使用して被覆した様々な条件の炭素材料が検討されているが、低結晶性炭素被覆層形成前の比表面積がもともと小さい大粒径品(平均粒径>19μm)を用いた場合には、低結晶性炭素被覆層形成前後の比表面積を特定の範囲内とするために、ピッチ量を4.5質量%と比較的高く設定されている。

【0013】

特許文献10には、平均厚みと平均直径の比、d10とd90との比、ならびに4μm以下の粒子の体積含有率が4%以下の黒鉛粉末を用いた非水電解質二次電池により、優れた放電特性及びサイクル寿命特性を達成したことが記載されている。当該文献の特許請求の範囲では黒鉛粉末の平均粒径は10～35μmと規定されており、また実施例では、炭素粉末を5重量%の石油系タールピッチで被覆している。40

【0014】

特許文献11には、低結晶性炭素材料で被覆した黒鉛と、特定の炭素材料とで構成されたリチウム二次電池用負極炭素材により、優れた容量密度や入出力特性を達成したことが記載されている。当該文献の実施例においては、前記黒鉛としてD50が21.5μmのものが、前記炭素材料としてD50が10.5μmのものが製造されている。50

【0015】

特許文献12には、(b)体積平均粒径が2~70μm、(c)タップ密度が0.80g/cm³以上、(d)平均円形度が0.94以上、(e)波長514.5nmのアルゴンイオンレーザー光を用いたアルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける、1580cm⁻¹の散乱強度に対する1360cm⁻¹の散乱強度の比であるR値が0.15以上である複層構造炭素質物により、プレス荷重が低く抑えられ、その結果高い放電容量及び初期充放電時の不可逆容量を低くできることが記載されている。当該文献の実施例で製造された複層構造炭素質物の体積平均粒径は、16.4~16.8μmである。

【0016】

特許文献13には、芯材となる黒鉛系材料を有機化合物に10~300で浸漬させ、10浸漬させた黒鉛系材料を分離し、この分離した黒鉛系材料に有機溶媒を加え10~300で洗浄処理した後、炭化して得られる炭素粒子または炭素粒子の集合体からなる粒子の周囲の表面が低結晶性炭素で覆われている炭素材を解碎・分級して粒度調整することを特徴とする炭素材の製造方法により、充放電特性に優れた安全性の高いリチウム二次電池を提供したことが記載されている。前記低結晶性炭素の厚みは0.01~0.1μm程度とされ、また実施例では数平均粒子径が10μmの炭素材が製造されている。

【0017】

特許文献14には、黒鉛粒子の表面に結晶性炭素の被覆層が形成された平均粒子径が100μm以下の負極材料であって、前記黒鉛粒子がその内部に褶曲した積層構造を有することを特徴とするリチウム二次電池用負極材料により、エネルギー密度の高いリチウム二次電池の製造を可能にしたことが記載されている。当該文献の実施例においては、平均粒子径25.4μmの球状化黒鉛粒子が使用され、これに3~14%の炭素被覆を行っている。

【0018】

特許文献15には、炭素質粒子の表面を非晶質炭素で被覆した複合炭素材を備え、非水電解質溶媒として特定の化合物を特定量含む非水電解質二次電池により、優れた充放電特性及びサイクル特性を達成したことが記載されている。当該文献の実施例では、前記炭素質粒子として平均粒径20μmの鱗片状天然黒鉛が使用されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0019】

【特許文献1】特許第3634408号公報

【特許文献2】特許第3916012号公報

【特許文献3】特許第3712288号公報

【特許文献4】特開2011-243567号公報

【特許文献5】特開2010-97696号公報

【特許文献6】特開平9-237638号公報

【特許文献7】特開2011-60465号公報

【特許文献8】特開2010-251315号公報

【特許文献9】WO2008/093724号パンフレット

【特許文献10】特開2000-90930号公報

【特許文献11】特開2009-117240号公報

【特許文献12】特開2009-209035号公報

【特許文献13】特開平10-36108号公報

【特許文献14】特開2002-367611号公報

【特許文献15】特開2004-265754号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0020】

ところで、黒鉛系非水系二次電池用炭素材の粉末で非水系二次電池用負極を構成する場

10

20

30

40

50

合、粉末とバインダとを混合し、これに分散媒を加えてスラリーを作成し、そのスラリーを集電体である金属箔に塗布し、その後、分散媒を乾燥する方法が一般的に用いられている。

【0021】

この際、粉末の集電体への圧着と電極の極板厚みの均一化、極板容量の向上を目的として、更に圧延を掛ける工程を設けるのが一般的である。この圧延工程により、負極の極板密度は向上し、電池の体積あたりのエネルギー密度は更に向上する。

【0022】

極板厚みの均一化ということを考慮すると、黒鉛系非水系二次電池用炭素材の粒径はある程度小さくすることが有利であると考えられ、実際特許文献1に開示された発明においては、電極用炭素材の粒径は15μm以下とされている。

10

【0023】

また、特許文献4, 6, 7, 8, 12, 13の文献においても、実施例レベルで実際に製造されたものの粒径は18μm程度までである。

【0024】

また、極板密度を高めるためには、圧延の圧力は高くなる。しかしながら、従来の黒鉛系非水系二次電池用炭素材では、高容量を達成するのに十分な圧力で圧延を行うと、炭素材にダメージが与えられて材料破壊が起こり、初期サイクル時の充放電不可逆容量が増え、結果として高容量化が達成できないという問題がある。

20

【0025】

そこで本発明は、このような問題点を解決し、材料破壊が起こらず充放電不可逆容量が小さく抑えられる程度の圧力での圧延でも、高容量を達成することのできる非水系二次電池用の炭素材を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0026】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、意外にも平均粒径が大きい球状の黒鉛質粒子の表面の少なくとも一部に炭素質物を従来よりも薄く被覆することによって製造される複層構造炭素材を負極材に用いることにより、材料破壊を起こさない程度の圧力での圧延でも、十分に容量の高い非水系二次電池用電極が得られることを見出しそれぞれ本発明に至った。

30

【0027】

従来の黒鉛粒子の球形化技術では、球形状になるように処理すると黒鉛粒子が小さくなり、平均粒径の大きな球状の黒鉛粒子を製造することは困難であった。しかし近年の球形化処理技術の進歩により大きな平均粒径と高い円形度を同時に達成することができるようになった。

【0028】

従来の小粒径の黒鉛を炭素質物で被覆して得られた炭素材料を使用して電極を製造すると、電極プレスに相応の圧力が必要であり、これにより上記の通り材料破壊が起こり、電解液との副反応が増加する。また、粒子内に有する空隙が少なく、かつ小さく分断された構造をとるために前記炭素材料は硬く変形しにくいので、電極において炭素材料の粒子間接点が小さく（点接触である）それゆえ粒子間の接着力が弱く、電極強度が低い。

40

【0029】

これに対して本発明によれば、大粒径化した黒鉛質粒子を従来に比べて少量の炭素質物で被覆するため、得られた炭素材粒子は軟らかく電極を形成するために強いプレスが不要である。このため電極の製造時に炭素材の材料破壊が起こりにくく、また当該炭素材は柔らかく変形しやすいため、電極において粒子間接点が大きく（面接触である）それゆえ粒子間の接着力が高い。

【0030】

すなわち、本発明の要旨は、黒鉛質粒子の表面の少なくとも一部が炭素質物で被覆されてなり、下記条件（1）～（3）を満たすことを特徴とする非水系二次電池用複層構造炭

50

素材 :

- (1) 該複層構造炭素材の平均粒径 d_{50} が $19.1 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下である
- (2) 該複層構造炭素材の円形度が 0.88 以上である
- (3) 下記に定義される圧延荷重 (P) と、該複層構造炭素材の d_{50} との比 (P/d_{50}) が 3.0 以下である：

$P =$ (前記複層構造炭素材を使用し、前記複層構造炭素材に対して 1 質量 % のカルボキシメチルセルロースナトリウム塩と 1 質量 % のスチレン・ブタジエンゴムをバインダーとして含む負極活物質を集電体上に 12.0 mg/cm^2 の量で付着させた負極活物質層を作製し、前記負極活物質層の密度を 1.6 g/cm^3 になるよう圧延するのに必要な線圧 (kg/5 cm))

10

に存する。

【発明の効果】

【0031】

本発明で得られた非水系二次電池用負極を用いた非水系二次電池は、その負極において負極材料の材料破壊が非常に起こりにくく電解液との副反応が低減しており、これにより初期効率が向上し、また初期不可逆容量も小さいので高容量を達成することができる。さらに、負極となる本発明の非水系二次電池用複層構造炭素材は柔らかいため負極における炭素材粒子間の接着力が強く、優れた負極強度が達成される。

【発明を実施するための形態】

【0032】

20

以下、本発明の内容を詳細に述べる。なお、以下に記載する発明構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例（代表例）であり、本発明はその要旨をこえない限り、これらの形態に特定されるものではない。

【0033】

[非水系二次電池用複層構造炭素材]

本発明の非水系二次電池用複層構造炭素材（以下、単に「本発明の複層構造炭素材」ともいう）は、黒鉛質粒子の表面の少なくとも一部が炭素質物で被覆されてなり、下記条件（1）～（3）を全て満たすことを特徴としている。なお本明細書でいう複層とは、黒鉛質粒子（核黒鉛）の表面の少なくとも一部又は全面が炭素質物で被覆、又は添着されている態様をいう。この態様は下記に示す物性や SEM 写真等で確認することができる。

30

【0034】

- (1) 複層構造炭素材の平均粒径 d_{50} が $19.1 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下であること
- (2) 該複層構造炭素材の円形度が 0.88 以上であること
- (3) 下記に定義される圧延荷重 (P) と、該複層構造炭素材の d_{50} との比 (P/d_{50}) が 3.0 以下であること：

$P =$ (前記複層構造炭素材を使用し、前記複層構造炭素材に対して 1 質量 % のカルボキシメチルセルロースナトリウム塩と 1 質量 % のスチレン・ブタジエンゴムをバインダーとして含む負極活物質を集電体上に 12.0 mg/cm^2 の量で付着させた負極活物質層を作製し、前記負極活物質層の密度を 1.6 g/cm^3 になるよう圧延するのに必要な線圧 (kg/5 cm))

40

【0035】

以下、これらの条件及び本発明の複層構造炭素材が満たすことが好ましい条件について順に説明する。なお、本発明においては上記条件（1）～（3）を満たす複層構造炭素材を 1 種単独で用いても、他の炭素材を組み合わせて併用してもよい。

【0036】

(1) 体積基準平均粒径（平均粒径 d_{50} ）

本発明の複層構造炭素材の体積基準平均粒径（「平均粒径 d_{50} 」とも記載する）は $19.1 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $20.1 \mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $22 \mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $24 \mu\text{m}$ 以上であり、また平均粒径 d_{50} は $50 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $40 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $35 \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $31 \mu\text{m}$ 以下である。平均粒径 d

50

50が小さすぎると、粒子の圧縮成型時の充填性が低下して圧延荷重(P)が増大する傾向がある。また、前記炭素材を用いて得られる非水系二次電池の不可逆容量の増加、初期電池容量の損失を招く傾向があり、一方平均粒径d50が大きすぎるとスラリー塗布における筋引きなどの工程不都合の発生、高電流密度充放電特性の低下、低温入出力特性の低下を招く場合がある。

【0037】

また、本明細書において平均粒径d50は、界面活性剤であるポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート(例として、ツイーン20(登録商標)が挙げられる)の0.2質量%水溶液10mLに、複層構造炭素材0.01gを懸濁させ、これを測定サンプルとして市販のレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置(例えばHORIBA製LA-920)に導入し、測定サンプルに28kHzの超音波を出力60Wで1分間照射した後、前記測定装置において体積基準のメジアン径として測定したものであると定義する。10

【0038】

(2) 円形度

本発明の複層構造炭素材の円形度は、0.88以上、好ましくは0.90以上、より好ましくは0.91以上である。また、円形度は通常1以下、好ましくは0.98以下、より好ましくは0.97以下である。円形度が小さすぎると、非水系二次電池の高電流密度充放電特性が低下する傾向がある。なお、円形度は以下の式で定義され、円形度が1のときに理論的真球となる。

【0039】

円形度

= (粒子投影形状と同じ面積を持つ相当円の周囲長) / (粒子投影形状の実際の周囲長)

【0040】

円形度の値としては、例えば、フロー式粒子像分析装置(例えば、システムスインダストリアル社製FPIA)を用い、試料(複層構造炭素材)約0.2gを、界面活性剤であるポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノラウレートの0.2質量%水溶液(約50mL)に分散させ、分散液に28kHzの超音波を出力60Wで1分間照射した後、検出範囲を0.6~400μmに指定し、粒径が1.5~40μmの範囲の粒子について測定した値を用いる。20

【0041】

円形度を向上させる方法は特に限定されないが、球形化処理を施して球形にしたものが、負極としたときの粒子間空隙の形状が整うので好ましい。球形化処理の例としては、せん断力、圧縮力を与えることによって機械的に球形に近づける方法、複数の複層構造炭素材微粒子を、バインダもしくは粒子自身の有する付着力によって造粒する機械的・物理的処理方法等が挙げられる。30

【0042】

従来の球形化処理技術では、以上説明したような高い円形度を達成しようとすると、炭素材の平均粒径が小さくなってしまったが、近年の技術の進歩により、高い円形度と大きな平均粒径とを両立できるようになった。

【0043】

(3) 圧延荷重(P)と複層構造炭素材のd50との比

本発明の複層構造炭素材においては、それに対して1質量%のカルボキシメチルセルロースナトリウム塩と1質量%のスチレン・ブタジエンゴムをバインダーとして含む負極活性物質を集電体上に12.0mg/cm²の量で付着させた負極活性物質層を作製し、前記負極活性物質層の密度を1.6g/cm³になるよう圧延するのに必要な線圧(kg/5cm)である圧延荷重(P)と、複層構造炭素材の平均粒径d50との比(P/d50)が30以下であり、好ましくは3~25であり、より好ましくは4~22である。40

【0044】

本発明の複層構造炭素材の粒子は、炭素質物の添着量を特定の範囲以下とすることにより従来の炭素材粒子と比べて軟らかいので、同じd50であっても圧延荷重(P)をより50

小さくすることが可能となり、従来の炭素材よりも P / d 5 0 の比が小さくなる。また、この比は 3 度が負極の製造時の事実上の下限値である。

【 0 0 4 5 】

本発明の非水系二次電池用複層構造炭素材は、上記要件を満たせば、上記した本発明の効果を奏して十分性能を発揮することが可能であるが、更に、以下に示す条件(4)～(16)の何れか 1 つ又は複数を同時に満たしていることが好ましい。特に以下の条件(4)を満たしていることが好ましい。

【 0 0 4 6 】

(4) 炭素質物の添着量

本発明の複層構造炭素材における炭素質物の添着量は、黒鉛質粒子に対する炭素質物の被覆量を示すものであり、本発明においては好ましくはこれは 0 . 0 1 ~ 2 . 7 質量%であり、より好ましくは 0 . 1 質量%以上、更に好ましくは 0 . 3 質量%以上、特に好ましくは 0 . 7 質量%以上であり、また前記添着量は、好ましくは 2 . 5 質量%以下、より好ましくは 2 . 3 質量%以下、更に好ましくは 2 . 1 質量%以下、特に好ましくは 1 . 8 質量%以下、最も好ましくは 1 . 3 質量%以下である。

10

【 0 0 4 7 】

添着量が 2 . 7 質量%を超えると、非水系二次電池において高容量を達成する為に十分な圧力で圧延を行った場合に、炭素材にダメージが与えられて材料破壊が起こり、初期サイクル時充放電不可逆容量の増大、初期効率の低下を招く傾向がある。

【 0 0 4 8 】

20

一方、添着量が 0 . 0 1 質量%より小さいと、複層となっている効果が得られにくくなる傾向がある。すなわち、電池において電解液との副反応を十分に抑制できず、初期サイクル時充放電不可逆容量の増大、初期効率の低下を招く傾向がある。炭素質物の層は薄くても黒鉛質粒子の表面の大部分にわたって均一に存在していれば、本発明の効果を奏することができるが、炭素質物の量が少なくなりすぎて、黒鉛質粒子そのものが本発明の複層構造炭素材の最表面に多くあらわれると、本発明の効果が得られにくくなる。

【 0 0 4 9 】

また、本発明における炭素質物の添着量は、材料焼成前後のサンプル質量より算出できる（後述する通り、本発明の複層構造炭素材は、黒鉛質粒子と炭素前駆体を混合し、焼成などの加熱処理をすることにより得られる）。なおこのとき、黒鉛質粒子の焼成前後質量変化はないものとして計算する。

30

【 0 0 5 0 】

w 1 を焼成前黒鉛質粒子質量 (k g) 、 w 2 を焼成後複層構造炭素材粒子質量 (k g) とすると、

$$\text{炭素質物の添着量 (質量 %)} = [(w_2 - w_1) / w_2] \times 100$$

として計算される。

【 0 0 5 1 】

(5) タップ密度

本発明の複層構造炭素材のタップ密度は 0 . 8 g / cm³ 以上 1 . 3 0 g / cm³ 以下であり、好ましくは 0 . 9 0 g / cm³ 以上 1 . 2 0 g / cm³ 以下であり、より好ましくは 0 . 9 5 g / cm³ 以上 1 . 1 0 g / cm³ 以下である。

40

【 0 0 5 2 】

タップ密度が 0 . 8 g / cm³ 未満であると、極板化する際に負極形成材料スラリーがスジ引きして、工程上問題となる傾向がある。一方タップ密度が 1 . 3 0 g / cm³ を超えると、複層構造炭素材の粒子内炭素密度が上昇し、圧延性に欠け、高密度の負極シートを形成することが難しくなる傾向がある。

【 0 0 5 3 】

前記タップ密度は、粉体密度測定器を用い、直径 1 . 6 cm、体積容量 2 0 cm³ の円筒状タップセルに、目開き 3 0 0 μm の篩を通して本発明の複層構造炭素材を落下させて、セルに満杯に充填した後、ストローク長 1 0 mm のタップを 1 0 0 0 回行なって、その

50

時の体積と試料の質量から求めた密度として定義する。

【0054】

(6) X線パラメータ

本発明の複層構造炭素材の、学振法によるX線回折で求めた格子面(002面)のd値(層間距離)は、通常0.337nm以下である。d002値が大きすぎるとということは結晶性が低いことを示し、非水系二次電池とした場合に初期不可逆容量が増加する場合がある。一方黒鉛の002面の面間隔の理論値は0.335nmであるため、前記d値は通常0.335nm以上である。

【0055】

また、学振法によるX線回折で求めた前記複層構造炭素材の結晶子サイズ(Lc)は、通常1.5nm以上、好ましくは3.0nm以上の範囲である。この範囲を上回ると、結晶性が低い粒子となり、非水系二次電池とした場合に可逆容量が減少してしまう可能性がある。なお、Lcの下限は黒鉛の理論値である。

【0056】

(7) 灰分

本発明の複層構造炭素材に含まれる灰分は、複層構造炭素材の全質量に対して、通常1質量%以下、0.5質量%以下であることが好ましく、0.1質量%以下であることがより好ましい。また、灰分の下限は1ppm以上であることが好ましい。

【0057】

灰分が前記の範囲を上回ると非水系二次電池とした場合に、充放電時の複層構造炭素材と電解液との反応による電池性能の劣化が無視できなくなる場合がある。一方前記の範囲を下回ると、炭素材の製造に多大な時間とエネルギーと汚染防止のための設備とを必要とし、コストが上昇する場合がある。

【0058】

(8) BET比表面積

本発明の複層構造炭素材のBET法により測定した比表面積(SA)は、通常0.2m²/g以上、好ましくは0.3m²/g以上、より好ましくは0.7m²/g以上、更に好ましくは1m²/g以上、特に好ましくは2m²/g以上である。また、比表面積は通常10.0m²/g以下、好ましくは10m²/g以下、より好ましくは7m²/g以下、更に好ましくは4.5m²/g以下、特に好ましくは4.0m²/g以下、最も好ましくは3.6m²/g以下である。

【0059】

比表面積の値が低すぎると、複層構造炭素材を使用して負極を形成した場合の、その反応面積が特に減少し、満充電までの時間が多く必要となり、好ましい非水系二次電池が得られにくい傾向がある。

【0060】

一方、比表面積の値が高すぎると、複層構造炭素材を使用して負極を形成した場合の、その電解液との反応性が増加し、ガス発生が多くなり易く、好ましい非水系二次電池が得られにくい傾向がある。

【0061】

BET比表面積は、表面積計(例えば、大倉理研製全自動表面積測定装置)を用い、複層構造炭素材試料に対して窒素流通下350℃で15分間予備乾燥を行なった後、大気圧に対する窒素の相対圧の値が0.3となるように正確に調整した窒素ヘリウム混合ガスを用い、ガス流動法による窒素吸着BET1点法によって測定した値として定義する。

【0062】

(9) 細孔分布

本発明の複層構造炭素材において、水銀ポロシメトリー(水銀圧入法)により求められる、直径0.01μm以上1μm以下に相当する粒子内の空隙、粒子表面のステップによる凹凸の量は、通常0.01mL/g以上、好ましくは0.05mL/g以上、より好ましくは0.1mL/g以上である。また前記量は通常0.6mL/g以下、好ましくは0

10

20

30

40

50

. 4 m L / g 以下、より好ましくは 0 . 3 m L / g 以下である。

【 0 0 6 3 】

凹凸の量が多すぎると、負極を形成する際の極板化時にバインダが多量に必要となる場合がある。一方凹凸の量が少なすぎると、非水系二次電池の高電流密度充放電特性が低下し、且つ充放電時の電極の膨張収縮の緩和効果が得られない傾向がある。

【 0 0 6 4 】

また、本発明の複層構造炭素材の全細孔容積は、通常 0 . 1 m L / g 以上、好ましくは 0 . 2 m L / g 以上、より好ましくは 0 . 2 5 m L / g 以上である。また全細孔容積は通常 1 0 m L / g 以下、好ましくは 5 m L / g 以下、より好ましくは 2 m L / g 以下である。

10

【 0 0 6 5 】

全細孔容積が大きすぎると、極板化時にバインダが多量に必要となる傾向がある。一方全細孔容積が小さすぎると、極板化時に増粘剤やバインダの分散効果が得られない傾向がある。

【 0 0 6 6 】

また、本発明の複層構造炭素材の平均細孔径は、通常 0 . 0 3 μ m 以上、好ましくは 0 . 0 5 μ m 以上、より好ましくは 0 . 1 μ m 以上、更に好ましくは 0 . 5 μ m 以上である。前記平均細孔径は通常 8 0 μ m 以下、好ましくは 5 0 μ m 以下、より好ましくは 2 0 μ m 以下である。

【 0 0 6 7 】

平均細孔径が大きすぎると、極板化時にバインダが多量に必要となる傾向があり、また平均細孔径が小さすぎると、電池の高電流密度充放電特性が低下する傾向がある。

20

【 0 0 6 8 】

上記水銀ポロシメトリー用の装置として、水銀ポロシメータ（オートボア 9 5 2 0 : マイクロメリテックス社製）を用いることができる。試料（複層構造炭素材）を 0 . 2 g 前後の値となるように秤量し、パウダー用セルに封入し、室温、真空下（5 0 μ m H g 以下）にて 1 0 分間脱気して前処理を実施する。

【 0 0 6 9 】

引き続き、4 p s i a (約 2 8 k P a) に減圧して前記セルに水銀を導入し、圧力を 4 p s i a (約 2 8 k P a) から 4 0 0 0 0 p s i a (約 2 8 0 M P a) までステップ状に昇圧させた後、2 5 p s i a (約 1 7 0 k P a) まで降圧させる。

30

【 0 0 7 0 】

昇圧時のステップ数は 8 0 点以上とし、各ステップでは 1 0 秒の平衡時間の後、水銀圧入量を測定する。こうして得られた水銀圧入曲線から Washburn の式を用い、細孔分布を算出する。

【 0 0 7 1 】

なお、水銀の表面張力（）は 4 8 5 d y n e / c m 、接触角（）は 1 4 0 ° として算出する。平均細孔径は、累計細孔体積が 5 0 % となるときの細孔径として定義する。

【 0 0 7 2 】

(1 0) 真密度

40

本発明の複層構造炭素材の真密度は、通常 1 . 9 g / c m³ 以上、好ましくは 2 g / c m³ 以上、より好ましくは 2 . 1 g / c m³ 以上、更に好ましくは 2 . 2 g / c m³ 以上であり、上限は 2 . 2 6 g / c m³ である。上限は黒鉛の理論値である。この範囲を下回ると炭素の結晶性が低すぎて、非水系二次電池とした場合の、その初期不可逆容量が増大する場合がある。

【 0 0 7 3 】

(1 1) アスペクト比

本発明の複層構造炭素材の粉末状態でのアスペクト比は、理論上 1 以上であり、好ましくは 1 . 1 以上、より好ましくは 1 . 2 以上である。またアスペクト比は通常 1 0 以下、好ましくは 8 以下、より好ましくは 5 以下である。

50

【0074】

アスペクト比が大きすぎると、極板化時に複層構造炭素材を含むスラリー（負極形成材料）のスジ引きが起こったり、あるいは均一な塗布面が得られず、非水系二次電池の高電流密度充放電特性が低下する傾向がある。

【0075】

アスペクト比は、3次元的に観察したときの複層構造炭素材粒子の最長となる径Aと、それと直交する径のうち最短となる径Bとしたとき、A / Bであらわされる。前記炭素材粒子の観察は、拡大観察ができる走査型電子顕微鏡で行う。厚さ50ミクロン以下の金属の端面に固定した任意の50個の炭素材粒子を選択し、それぞれについて試料が固定されているステージを回転、傾斜させて、A、Bを測定し、A / Bの平均値を求める。

10

【0076】

(12) 最大粒径 d_{max}

本発明の複層構造炭素材の最大粒径 d_{max} は、通常 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $120\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。 d_{max} が大きすぎると筋引きなどの工程不都合の発生を招く傾向がある。

【0077】

また、最大粒径は、平均粒径 d_{50} の測定の際に得られた粒度分布において、粒子が測定された最も大きい粒径の値として定義される。

【0078】

20

(13) ラマンR値

本発明の複層構造炭素材のラマンR値は、その値は通常0.1以上、好ましくは0.2以上である。また、ラマンR値は通常0.6以下、好ましくは0.55以下、より好ましくは0.5以下である。

【0079】

なお、前記ラマンR値は、ラマン分光法で求めたラマンスペクトルにおける 1580 cm^{-1} 付近のピーク P_A の強度 I_A と、 1360 cm^{-1} 付近のピーク P_B の強度 I_B を測定し、その強度比 (I_B / I_A) として算出されたものと定義する。

【0080】

なお、本明細書において「 1580 cm^{-1} 付近」とは $1580 \sim 1620\text{ cm}^{-1}$ の範囲を、「 1360 cm^{-1} 付近」とは $1350 \sim 1370\text{ cm}^{-1}$ の範囲を指す。

30

【0081】

ラマンR値が小さすぎると、炭素材粒子表面の結晶性が高くなり過ぎて、高密度化した場合に負極板と平行方向に結晶が配向し易くなり、負荷特性が低下する傾向がある。一方、ラマンR値が大きすぎると、粒子表面の結晶が乱れ、負極の電解液との反応性が増し、非水系二次電池の充放電効率の低下やガス発生の増加を招く傾向がある。

【0082】

前記ラマンスペクトルは、ラマン分光器で測定できる。具体的には、測定対象粒子を測定セル内へ自然落下させることで試料充填し、測定セル内にアルゴンイオンレーザー光を照射しながら、測定セルをこのレーザー光と垂直な面内で回転させながら測定を行なう。測定条件は以下の通りである。

40

【0083】

アルゴンイオンレーザー光の波長 : 514.5 nm

試料上のレーザーパワー : 25 mW

分解能 : 4 cm^{-1}

測定範囲 : $1100\text{ cm}^{-1} \sim 1730\text{ cm}^{-1}$

ピーク強度測定、ピーク半値幅測定 : バックグラウンド処理、スムージング処理（単純平均によるコンボリューション5ポイント）

【0084】

50

(14) D B P 吸油量

本発明の複層構造炭素材のD B P(フタル酸ジブチル)吸油量は、通常 $65\text{ ml}/100\text{ g}$ 以下、好ましくは $62\text{ ml}/100\text{ g}$ 以下、より好ましくは $60\text{ ml}/100\text{ g}$ 以下、更に好ましくは $57\text{ ml}/100\text{ g}$ 以下である。また、D B P吸油量は通常 $30\text{ ml}/100\text{ g}$ 以上、好ましくは $40\text{ ml}/100\text{ g}$ 以上である。

【0085】

D B P吸油量が大きすぎると、複層構造炭素材の球形化の進み具合が十分ではなく、該炭素材を含むスラリーの塗布時にスジ引きなどを引き起こしやすい傾向があり、小さすぎると、粒子内の細孔構造が殆ど存在していない可能性があり、反応面が少なくなる傾向がある。

10

【0086】

また、D B P吸油量は、J I S K 6 2 1 7に準拠し、測定材料(複層構造炭素材)を 40 g 投入し、滴下速度 $4\text{ ml}/\text{min}$ 、回転数 125 rpm 、設定トルク $500\text{ N}\cdot\text{m}$ としたときの測定値として定義される。測定には、例えばブラベンダー社製 アブソーブトメーター E型を用いることができる。

【0087】

(15) 平均粒径 d 10

本発明の複層構造炭素材の体積基準で測定した粒径の、小さい粒子側から累積 10% に相当する粒径(d 10)は通常 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $17\text{ }\mu\text{m}$ 以下、通常 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $11\text{ }\mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $13\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。

20

【0088】

d 10が小さすぎると、粒子の凝集傾向が強くなり、スラリー粘度上昇などの工程不都合の発生、非水系二次電池における電極強度の低下や初期充放電効率の低下を招く場合がある。d 10が大きすぎると高電流密度充放電特性の低下、低温入出力特性の低下を招く場合がある。

【0089】

d 10は、平均粒径 d 50 の測定の際に得られた粒度分布において、粒子の頻度%が小さい粒径から積算で 10% となった値として定義される。

【0090】

30

(16) 平均粒径 d 90

本発明の複層構造炭素材の体積基準で測定した粒径の、小さい粒子側から累積 90% に相当する粒径(d 90)は通常 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $70\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $60\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $45\text{ }\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $42\text{ }\mu\text{m}$ 以下、通常 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $26\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $34\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。

【0091】

d 90が小さすぎると、非水系二次電池における電極強度の低下や初期充放電効率の低下を招く場合があり、大きすぎるとスラリーの塗布時の筋引きなどの工程不都合の発生、高電流密度充放電特性の低下、低温入出力特性の低下を招く場合がある。

40

【0092】

d 90は、平均粒径 d 50 の測定の際に得られた粒度分布において、粒子の頻度%が小さい粒径から積算で 90% となった値として定義される。

【0093】

以上説明した条件(1)、(2)、及び(3)を満たし、さらに上記条件(4)~(16)の何れか1つ又は複数(特に条件(4))を同時に満たしていることが好ましい。このような種々の条件を満たす本発明の複層構造炭素材は、黒鉛質粒子及び炭素質物を構成要素としている。以下、これら二つの構成要素について説明する。

【0094】

< 黒鉛質粒子 >

50

本発明の複層構造炭素材の核黒鉛となる黒鉛質粒子は、次に示す物性の何れか1つ又は複数を満たしていることが好ましい。本発明においては、かかる物性を示す黒鉛質粒子1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせで併用してもよい。

【0095】

(1) X線パラメータ

前記黒鉛質粒子は、学振法によるX線回折で求めた格子面(002面)のd₀₀₂値(層間距離)が、通常0.335nm以上である。また通常0.340nm未満であるが、好ましくは0.337nm以下である。d₀₀₂値が大きすぎると、結晶性が低下し、非水系二次電池の初期不可逆容量が増加する傾向がある。

【0096】

10

また、学振法によるX線回折で求めた黒鉛質粒子の結晶子サイズ(Lc)は、通常30nm以上、好ましくは50nm以上、より好ましくは100nm以上の範囲である。この範囲を下回ると、結晶性が低下し、電池の初期不可逆容量が増加する傾向がある。

【0097】

(2) 灰分

黒鉛質粒子中に含まれる灰分は、黒鉛質粒子の全質量に対して、通常1質量%以下、好ましくは0.5質量%以下、より好ましくは0.1質量%以下である。また、通常1ppm以上である。

【0098】

20

灰分が多すぎると、非水系二次電池の充放電時の電解液との反応によって電池性能が劣化する傾向がある。また灰分が少なすぎると、電池の製造に多大な時間とエネルギーと汚染防止のための設備とを必要とし、コストも工業製品として好ましくない範囲まで上昇する傾向がある。

【0099】

(3) 体積基準平均粒径(d₅₀)

黒鉛質粒子のレーザー回折・散乱法により求めた体積基準の平均粒径(d₅₀)は、通常15μm以上、好ましくは18μm以上、より好ましくは19μm以上、更に好ましくは20μm以上、特に好ましくは23μm以上である。また、d₅₀は通常100μm以下、好ましくは50μm以下、より好ましくは40μm以下、更に好ましくは35μm以下、特に好ましくは31μm以下である。

30

【0100】

平均粒径d₅₀が小さすぎると、非水系二次電池の不可逆容量の増加、初期電池容量の損失を招く傾向がある。また平均粒径d₅₀が大きすぎると、スラリー塗布における筋引きなどの工程不都合の発生、電池の高電流密度充放電特性の低下、低温入出力特性の低下を招く場合がある。特に本発明においては、体積基準平均粒径(d₅₀)が上述した範囲である黒鉛質粒子を複層構造炭素材の原料として用いることが好ましい。

【0101】

(4) ラマンR値及びラマン半値幅

黒鉛質粒子のラマンR値は、通常0.01以上、好ましくは0.03以上、より好ましくは0.10以上、また通常0.60以下、好ましくは0.50以下、より好ましくは0.40以下の範囲である。

40

【0102】

ラマンR値が小さすぎると、粒子表面の結晶性が高くなり過ぎて、非水系二次電池の充放電に伴ってLiが層間にに入るサイトが少なくなる傾向がある。即ち、充電受入性が低下する傾向がある。一方、ラマンR値が大きすぎると、粒子表面の結晶性が低下し、電解液との反応性が増し、効率の低下やガス発生の増加を招く傾向がある。

【0103】

また、黒鉛質粒子の1360cm⁻¹付近のラマン半値幅は特に制限されないが、通常10cm⁻¹以上、好ましくは15cm⁻¹以上である。また、ラマン半値幅は通常90cm⁻¹以下、好ましくは70cm⁻¹以下、より好ましくは60cm⁻¹以下の範囲である。

50

【0104】

ラマン半値幅が小さすぎると、粒子表面の結晶性が高くなり過ぎて、充放電に伴ってLiが層間に入るサイトが少なくなる傾向がある。即ち、充電受入性が低下する傾向がある。一方、ラマン半値幅が大きすぎると、粒子表面の結晶性が低下し、電解液との反応性が増し、効率の低下やガス発生の増加を招く傾向がある。

【0105】

なお、ラマンR値及びラマン半値幅の測定方法は前述のとおりである。

【0106】

(5) BET比表面積

黒鉛質粒子のBET法を用いて測定した比表面積は、通常 $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $0.7\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、更に好ましくは $2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。また、比表面積は通常 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $25\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、特に好ましくは $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、最も好ましくは $7\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。10

【0107】

比表面積の値が小さすぎると、複層構造炭素材を負極材料として用いた場合の非水系二次電池の充電時にリチウムイオンの受け入れ性が悪くなる傾向がある。一方比表面積の値が大きすぎると、前記非水系二次電池において、電解液に露出した部分と電解液との反応性が増加し、ガス発生が多くなり易く、好ましい電池が得られにくい傾向がある。

【0108】

また、複層構造炭素材のBET比表面積を低減するために、炭素質物の割合を増加させると、過剰な非晶質を使用することになり、電池において高出力特性を得にくい傾向がある。20

【0109】

(6) 細孔分布

黒鉛質粒子の水銀ポロシメトリー（水銀圧入法）により求められる、直径 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下に相当する粒子内の空隙、粒子表面のステップによる凹凸の量は、通常 0.01 mL/g 以上、好ましくは 0.05 mL/g 以上、より好ましくは 0.1 mL/g 以上である。また前記量は、通常 0.6 mL/g 以下、好ましくは 0.4 mL/g 以下、より好ましくは 0.3 mL/g 以下の範囲である。30

【0110】

この範囲を上回ると、極板化時にバインダが多量に必要となる場合がある。一方凹凸の量が少なすぎると、非水系二次電池の高電流密度充放電特性が低下し、且つ充放電時の電極の膨張収縮の緩和効果が得られない傾向がある。

【0111】

また、黒鉛質粒子の全細孔容積は、通常 0.1 mL/g 以上、好ましくは 0.2 mL/g 以上、より好ましくは 0.25 mL/g 以上である。また、全細孔容積は通常 10 mL/g 以下、好ましくは 5 mL/g 以下、より好ましくは 2 mL/g 以下の範囲である。

【0112】

全細孔容積が大きすぎると極板化時にバインダが多量に必要となる傾向がある。一方全細孔容積が小さすぎると極板化時に増粘剤やバインダの分散効果が得られない傾向がある。40

【0113】

また、黒鉛質粒子の平均細孔径は、通常 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $0.75\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。また通常平均細孔径は $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

【0114】

平均細孔径が大きすぎると、バインダが多量に必要となる場合が傾向があり、一方平均細孔径が小さすぎると、電池の高電流密度充放電特性が低下する傾向がある。50

【0115】

(7) 円形度

黒鉛質粒子の円形度は、通常0.6以上、好ましくは0.7以上、特に好ましくは0.8以上、より好ましくは0.85以上、更に好ましくは0.88以上、特に好ましくは0.90以上、最も好ましくは0.91以上である。また円形度は通常1以下、好ましくは0.99以下、より好ましくは0.98以下である。

【0116】

円形度が小さすぎると、非水系二次電池の高電流密度充放電特性が低下する傾向がある。

円形度を向上させる方法は特に限定されないが、前記のとおり、球形化処理を行う方法が好ましく、例としては、せん断力、圧縮力を与えることによって機械的に球形に近づける方法、複数の微粒子をバインダもしくは粒子自身の有する付着力によって造粒する機械的・物理的処理方法等が挙げられる。

【0117】

(8) 真密度

黒鉛質粒子の真密度は、通常 2 g / cm^3 以上、好ましくは 2.1 g / cm^3 以上、より好ましくは 2.2 g / cm^3 以上、更に好ましくは 2.22 g / cm^3 以上であり、上限は 2.26 g / cm^3 である。この上限は黒鉛の理論値である。

【0118】

真密度が小さすぎると黒鉛質粒子における炭素の結晶性が低すぎて、非水系二次電池の初期不可逆容量が増大する傾向がある。

【0119】

本発明における真密度は、ブタノールを使用した液相置換法（ピクノメータ法）によって測定したものとして定義する。

【0120】

(9) タップ密度

黒鉛質粒子のタップ密度は、通常 0.67 g / cm^3 以上、好ましくは 0.7 g / cm^3 以上、更に好ましくは 0.8 g / cm^3 以上、特に好ましくは 0.88 g / cm^3 以上であることが望まれる。また、タップ密度は通常 1.5 g / cm^3 以下、好ましくは 1.4 g / cm^3 以下、更に好ましくは 1.2 g / cm^3 以下、特に好ましくは 1.1 g / cm^3 以下である。

【0121】

タップ密度が小さすぎると、本発明の複層構造炭素材を負極形成材料として用いた場合に充填密度が上がり難く、高容量の非水系二次電池を得にくい傾向があり、一方タップ密度が大きすぎると、負極中の粒子間の空隙が少なくなり過ぎ、粒子間の導電性が確保され難くなり、好ましい電池特性が得られにくい傾向がある。

【0122】

特に本発明においては、タップ密度が上述した範囲である黒鉛質粒子を複層構造炭素材の原料として用いることが好ましい。

【0123】

(10) 配向比

黒鉛質粒子の粉末状態での配向比は、通常0.01以上であり、好ましくは0.02以上、より好ましくは0.04以上、上限は0.67である。配向比が小さすぎると、非水系二次電池の高密度充放電特性が低下する傾向がある。

【0124】

(11) アスペクト比

黒鉛質粒子の粉末状態でのアスペクト比は、通常1以上であり、通常1.0以下、好ましくは8以下、更に好ましくは5以下である。アスペクト比が大きすぎると、極板化時にスジ引きが発生したり、均一な塗布面が得られず、非水系二次電池の高電流密度充放電特性が低下する傾向がある。

10

20

30

40

50

【0125】

(12) 平均粒径 d₁₀

黒鉛質粒子の体積基準で小さい粒子側から累積 10 %に相当する粒径 (d₁₀) は通常 30 μm 以下、好ましくは 20 μm 以下、より好ましくは 17 μm 以下、通常 1 μm 以上、好ましくは 5 μm 以上、より好ましくは 10 μm 以上、更に好ましくは 11 μm 以上、特に好ましくは 13 μm 以上である。d₁₀ の測定方法は、上述の通りである。

【0126】

d₁₀ が小さすぎると、粒子の凝集傾向が強くなり、スラリー粘度上昇などの工程不都合の発生、非水系二次電池における電極強度の低下や初期充放電効率の低下を招く場合がある。d₁₀ が大きすぎると高電流密度充放電特性の低下、低温入出力特性の低下を招く場合がある。10

【0127】

(13) 平均粒径 d₉₀

レーザー回折・散乱法により求めた黒鉛質粒子の粒径 d₉₀ (体積基準で小さい粒子側から累計 90 %となる粒子径) は、通常 100 μm 以下、好ましくは 70 μm 以下、より好ましくは 50 μm 以下、更に好ましくは 45 μm 以下、通常 20 μm 以上、好ましくは 26 μm 以上、より好ましくは 30 μm 以上、更に好ましくは 34 μm 以上である。d₉₀ の測定方法は、上述の通りである。

【0128】

一般的に大粒径黒鉛は d₉₀ が大きくなり、本発明の複層構造炭素材を含むスラリーの塗布時の筋引きが起こりやすい傾向となる。黒鉛質粒子の d₉₀ が極力大きくならないようによることも、本発明の効果を発現するために重要である。20

【0129】

d₉₀ が小さすぎると、非水系二次電池における電極強度の低下や初期充放電効率の低下を招く場合があり、大きすぎるとスラリーの塗布時の筋引きなどの工程不都合の発生、電池の高電流密度充放電特性の低下、低温入出力特性の低下を招く場合がある。

【0130】

(14) 最大粒径 d_{max}

黒鉛質粒子の最大粒径 d_{max} は、通常 300 μm 以下、好ましくは 250 μm 以下、より好ましくは、100 μm 以下である。d_{max} が大きすぎると、スジ引きの原因となりやすい傾向がある。d_{max} の測定方法は、上述の通りである。30

【0131】

(黒鉛質粒子の製造方法)

以上説明した黒鉛質粒子は、その原料として天然黒鉛及び / 又は人造黒鉛を含有する黒鉛質粒子、又は、これらよりもやや結晶性の低い石炭系コークス、石油系コークス、ファーネスブラック、アセチレンブラック及びピッチ系炭素纖維からなる群から選ばれる材料の焼成物及び / 又は黒鉛化物を含有するものであることが好ましく、天然黒鉛及び / 又は人造黒鉛を原料として含有する黒鉛質粒子がより好ましい。これらの中でも天然黒鉛に対して球形化処理を施した球形化天然黒鉛が、黒鉛質粒子として特に好ましい。

【0132】

前記球形化処理に用いる装置としては、例えば、衝撃力を主体に粒子の相互作用も含めた圧縮、摩擦、せん断力等の機械的作用を繰り返し粒子に与える装置を用いることができる。近年の球形化処理技術の進歩により、黒鉛の粒径をそれほど小さくせずに球形化することが可能となった。40

【0133】

具体的には、ケーシング内部に多数のブレードを設置したローターを有し、そのローターが高速回転することによって、内部に導入された黒鉛質粒子原料に対して衝撃圧縮、摩擦、せん断力等の機械的作用を与え、表面処理を行なう装置が好ましい。

【0134】

また、原料を循環させることによって機械的作用を繰り返して与える機構を有する装置50

が好ましい。好ましい装置として、例えば、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所社製）、クリプトロン（アーステクニカ社製）、CFミル（宇部興産社製）、メカノフェュージョンシステム（ホソカワミクロン社製）、シータコンポーザ（徳寿工作所社製）等が挙げられる。これらの中で、奈良機械製作所社製のハイブリダイゼーションシステムが好ましい。

【0135】

黒鉛質粒子は、球形化処理を施すことにより、鱗片状の天然黒鉛が折りたたまれる、もしくは周囲エッジ部分が球形粉碎されることにより球状とされた母体粒子に、粉碎により生じた主に $5 \mu\text{m}$ 以下の微粉が付着してなり、球形化処理後の黒鉛質粒子の表面官能基量 O/C 値が 1% 以上、4% 以下となる条件で、球形化処理を行うことにより製造することが好ましい。10

【0136】

この際には、機械的処理のエネルギーにより黒鉛表面の酸化反応を進行させ、黒鉛表面に酸性官能基を導入することができるよう、活性雰囲気下で球形化処理を行うことが好ましい。例えば前述の装置を用いて処理する場合は、回転するローターの周速度を 30~100 m / 秒にするのが好ましく、40~100 m / 秒にするのがより好ましく、50~100 m / 秒にするのが更に好ましい。

周速度が速すぎると過粉碎により d_{50} が小さくなりすぎる傾向があり、周速度が遅すぎると球形化処理が十分に行われず円形度が低くなる傾向がある。

【0137】

また機械的処理は、単に黒鉛質粒子を球形化処理装置を通過させるだけでも可能であるが、30秒以上装置内を循環又は滞留させて処理するのが好ましく、1分以上装置内を循環又は滞留させて処理するのがより好ましい。滞留時間が長すぎると過粉碎により d_{50} が小さくなりすぎる傾向があり、滞留時間が短すぎると球形化処理が十分に行われず円形度が低くなる傾向がある。このように強い球形化処理を施すことにより、微粉を大幅に除去し、その結果、円形度が高くタップ密度が高い黒鉛質粒子、ひいては円形度が高くタップ密度が高い複層構造炭素材を得ることが可能となる。20

【0138】

更に必要に応じて、分級処理により微粉や粗粉を除去することが、円形度が高くタップ密度が高い黒鉛質粒子、ひいては円形度が高くタップ密度が高い複層構造炭素材を得ることが可能となるため好ましい。30

【0139】

分級処理に用いる装置としては特に制限はないが、例えば、乾式篩い分けの場合は、回転式篩い、動搖式篩い、旋動式篩い、振動式篩い、エアプローフィード式篩い等を用いることができ、乾式気流式分級の場合は、重力式分級機、慣性力式分級機、遠心力式分級機（クラシファイア、サイクロン等）を用いることができる。湿式篩い分けの場合には、機械的湿式分級機、水力分級機、沈降分級機、遠心式湿式分級機等を用いることができる。分級精度と生産性の両面からエアプローフィード式篩いを用いることがより好ましい。分級精度が高いことで、 d_{50} を小さくすることなく粗大粒子のみを除去することが可能になる。40

【0140】

本発明の複層構造炭素材を製造するに際し、このような処理を施した黒鉛質粒子を核黒鉛として用いることがより好ましい。

【0141】

また上記人造黒鉛の具体例としては、コールタールピッチ、石炭系重質油、常圧残油、石油系重質油、芳香族炭化水素、窒素含有環状化合物、硫黄含有環状化合物、ポリフェニレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリビニルブチラール、天然高分子、ポリフェニレンサイルファイド、ポリフェニレンオキシド、フルシリカルコール樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、イミド樹脂などの有機物を、通常 2500 以上 3200 以下の範囲の温度で焼成し、黒鉛化したものが挙げられる。50

【0142】

また、黒鉛化度の小さい黒鉛質粒子としては、有機物を通常600以上2500以下の温度で焼成したものが用いられる。前記有機物の具体例としては、コールタールピッチ、乾留液化油などの石炭系重質油；常圧残油、減圧残油などの直留系重質油；原油、ナフサなどの熱分解時に副生するエチレンタール等の分解系重質油などの石油系重質油；アセナフチレン、デカシクレン、アントラセンなどの芳香族炭化水素；フェナジンやアクリジンなどの窒素含有環状化合物；チオフェンなどの硫黄含有環状化合物；アダマンタンなどの脂肪族環状化合物；ビフェニル、テルフェニルなどのポリフェニレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラールなどのポリビニルエステル類、ポリビニルアルコールなどの熱可塑性高分子などが挙げられる。

10

【0143】

更に黒鉛化度の小さい黒鉛質粒子を得る場合、有機物の焼成温度は通常600以上、好ましくは900以上、より好ましくは950以上である。その上限は、複層構造炭素材に付与する所望の黒鉛化度等により異なるが、通常2500、好ましくは2000、より好ましくは1400である。焼成する際には、有機物に磷酸、ホウ酸、塩酸などの酸類、水酸化ナトリウム等のアルカリ類を混合してもよい。

【0144】

黒鉛質粒子には、金属粒子及び金属酸化物粒子等の粒子を任意の組み合わせで適宜混合して用いてもよい。また、個々の粒子中に複数の材料が混在していてもよい。例えば本発明に使用する黒鉛質粒子は、黒鉛の表面を黒鉛化度の小さい炭素材料で被覆した構造の炭素質粒子や、黒鉛質粒子を適当な有機物で集合させ再黒鉛化した粒子であってもよい。更に、このような複合粒子中にSn、Si、Al、BiなどLiと合金化可能な金属を含んでいてもよい。

20

【0145】

<炭素質物>

本発明の非水系二次電池用複層構造炭素材においては、炭素質物が以上説明した黒鉛質粒子の表面の少なくとも一部を被覆している。なお、前記炭素質物としては、後述するその製造方法における加熱の温度の相違によって、非晶質炭素及び黒鉛化物が挙げられる。

【0146】

具体的には、前記炭素質物は、その炭素前駆体を後述するように加熱処理することで得ることができる。前記炭素前駆体として、以下の(a)又は(b)に記載の炭素材が好ましい。

30

【0147】

(a) 石炭系重質油、直流系重質油、分解系石油重質油、芳香族炭化水素、N環化合物、S環化合物、ポリフェニレン、有機合成高分子、天然高分子、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂からなる群より選ばれた炭化可能な有機物

【0148】

(b) 炭化可能な有機物を低分子有機溶媒に溶解させたもの

【0149】

前記石炭系重質油としては、軟ピッチから硬ピッチまでのコールタールピッチ、乾留液化油等が好ましく、

40

前記直流系重質油としては、常圧残油、減圧残油等が好ましく、

前記分解系石油重質油としては、原油、ナフサ等の熱分解時に副生するエチレンタール等が好ましく、

前記芳香族炭化水素としては、アセナフチレン、デカシクレン、アントラセン、フェナントレン等が好ましく、

前記N環化合物としては、フェナジン、アクリジン等が好ましく、

前記S環化合物としては、チオフェン、ビチオフェン等が好ましく、

前記ポリフェニレンとしては、ビフェニル、テルフェニル等が好ましく、

前記有機合成高分子としては、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチ

50

ラール、これらのものの不溶化処理品、ポリアクリロニトリル、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリスチレン等が好ましく、

前記天然高分子としては、セルロース、リグニン、マンナン、ポリガラクトウロン酸、キトサン、サッカロース等の多糖類等が好ましく、

前記熱可塑性樹脂としては、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキシド等が好ましく、

前記熱硬化性樹脂としては、フルフリルアルコール樹脂、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、イミド樹脂等が好ましい。

【0150】

また上記炭素前駆体は、ベンゼン、トルエン、キシレン、キノリン、n-ヘキサン等の低分子有機溶媒に溶解させた溶液等の炭化物であることも好ましい。 10

【0151】

(非晶質炭素の物性)

前述の通り本発明に使用される炭素質物は、その製造における加熱の温度の相違によって非晶質炭素又は黒鉛化物であるが、前記非晶質炭素は、次に示す条件(1)~(4)の何れか1つ又は複数を満たしていることが望ましい。また本発明においては、かかる物性を示す非晶質炭素1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせで併用してもよい。

【0152】

(1) X線パラメータ

非晶質炭素については、学振法によるX線回折で求めた格子面(002面)のd002値(層間距離)が、0.340nm以上であることが好ましく、0.341nm以上であることが特に好ましい。またd002値は通常0.380nm以下であり、好ましくは0.355nm以下、より好ましくは0.350nm以下である。 20

【0153】

d002値が大きすぎると、著しく結晶性の低い表面となり、非水系二次電池において不可逆容量が増加する傾向があり、一方小さすぎると、低結晶性炭素質を表面に配置することにより得られる充電受入性向上の効果が小さく、本発明の効果が小さくなってしまう傾向がある。

【0154】

また、非晶質炭素の学振法によるX線回折で求めた結晶子サイズ(Lc)は、通常1nm以上、好ましくは1.5nm以上の範囲である。この範囲を下回ると、結晶性が低下し、電池の初期不可逆容量の増大が増加する場合がある。 30

【0155】

(2) 灰分

非晶質炭素部分に含まれる灰分は、本発明の複層構造炭素材の全質量に対して、通常0.1質量%以下、好ましくは0.01質量%以下、より好ましくは0.001質量%以下である。また灰分は通常0.1ppm以上である。

【0156】

灰分が少なすぎると、複層構造炭素材の製造に多大な時間とエネルギーと汚染防止のための設備とを必要とし、コストも工業製品として好ましくない範囲まで上昇する傾向がある。 40

【0157】

(3) ラマンR値及びラマン半値幅

非晶質炭素のラマンR値は、通常0.5以上、好ましくは0.7以上、より好ましくは0.9以上である。またラマンR値は通常1.5以下、好ましくは1.4以下である。

【0158】

ラマンR値が小さすぎると、本発明の複層構造炭素材の粒子表面の結晶性が高くなり過ぎて、非水系二次電池の充放電に伴ってLiイオンが層間にに入るサイトが少なくなる傾向がある。即ち、充電受入性が低下する傾向がある。また、集電体に本発明の複層構造炭素 50

材を含むスラリーを塗布した後、プレスすることによって負極を高密度化した場合に、電極板と平行方向に結晶が配向し易くなり、負荷特性が低下する傾向がある。

【 0 1 5 9 】

一方ラマン R 値が大きすぎると、炭素材の粒子表面の結晶性が低下し、電解液との反応性が増し、効率の低下やガス発生の増加する傾向がある。

【 0 1 6 0 】

また、非晶質炭素部分の 1580 cm^{-1} 付近のラマン半値幅は特に制限されないが、通常 60 cm^{-1} 以上、好ましくは 80 cm^{-1} 以上、また通常 150 cm^{-1} 以下、好ましくは 140 cm^{-1} 以下である。

【 0 1 6 1 】

ラマン半値幅が小さすぎると、炭素材粒子表面の結晶性が高くなり過ぎて、電池の充放電に伴って Li イオンが層間にに入るサイトが少なくなる傾向がある。即ち、充電受入性が低下する傾向がある。

【 0 1 6 2 】

また、集電体にスラリーを塗布した後、プレスすることによって負極を高密度化した場合に、電極板と平行方向に結晶が配向し易くなり、負荷特性の低下を招く傾向がある。一方ラマン半値幅が大きすぎると、炭素材粒子表面の結晶性が低下し、電解液との反応性が増し、効率の低下やガス発生の増加を招く傾向がある。

【 0 1 6 3 】

なお、ラマン R 値とラマン半値幅の測定方法は前述のとおりである。

10

【 0 1 6 4 】

(4) 真密度

非晶質炭素部分の真密度は、通常 1.4 g / cm^3 以上、好ましくは 1.5 g / cm^3 以上、より好ましくは 1.6 g / cm^3 以上、更に好ましくは 1.7 g / cm^3 以上であり、通常 2.1 g / cm^3 以下、好ましくは 2 g / cm^3 以下である。

【 0 1 6 5 】

真密度が大きすぎると非水系二次電池の充電受入性が損なわれる傾向がある。一方真密度が小さすぎると、非晶質炭素を構成する炭素の結晶性が低すぎて、電池の初期不可逆容量が増大する傾向がある。

【 0 1 6 6 】

20

(黒鉛化物の物性)

前述の通り本発明に使用される炭素質物は、その製造における加熱の温度の相違によって非晶質炭素又は黒鉛化物であるが、前記黒鉛化物は、次に示す条件(1)～(4)の何れか1つ又は複数を満たしていることが望ましい。また本発明においては、かかる物性を示す黒鉛化物1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせで併用してもよい。

【 0 1 6 7 】

(1) X 線パラメータ

黒鉛化物については、学振法による X 線回折で求めた格子面(002面)の d₀₀₂ 値(層間距離)が、 0.340 nm 以下であることが好ましく、 0.337 nm 以下であることがより好ましい。一方、黒鉛の 002 面の面間隔の理論値は 0.335 nm であるため、前記 d 値は通常 0.335 nm 以上である。

40

【 0 1 6 8 】

d_{002} 値が大きすぎると、著しく結晶性の低い表面となり、非水系二次電池において不可逆容量が増加する傾向があり、一方小さすぎると、黒鉛化物を表面に配置することにより得られる充電受入性向上の効果が小さく、本発明の効果が小さくなってしまう傾向がある。

【 0 1 6 9 】

また、黒鉛化物の学振法による X 線回折で求めた結晶子サイズ(Lc)は、通常 1 nm 以上、好ましくは 1.5 nm 以上の範囲である。この範囲を下回ると、結晶性が低下し、電池の初期不可逆容量の増大が増加する場合がある。

50

【0170】

(2) 灰分

黒鉛化物部分に含まれる灰分は、本発明の複層構造炭素材の全質量に対して、通常0.1質量%以下、好ましくは0.01質量%以下、より好ましくは0.001質量%以下である。また灰分は通常0.1ppm以上である。

【0171】

灰分が少なすぎると、複層構造炭素材の製造に多大な時間とエネルギーと汚染防止のための設備とを必要とし、コストも工業製品として好ましくない範囲まで上昇する傾向がある。

【0172】

10

(3) ラマンR値及びラマン半値幅

黒鉛化物のラマンR値は、通常0.5以上、好ましくは0.7以上、より好ましくは0.9以上である。またラマンR値は通常1.5以下、好ましくは1.4以下である。

【0173】

ラマンR値が小さすぎると、本発明の複層構造炭素材の粒子表面の結晶性が高くなり過ぎて、非水系二次電池の充放電に伴ってLiイオンが層間に入るサイトが少なくなる傾向がある。即ち、充電受入性が低下する傾向がある。また、集電体に本発明の複層構造炭素材を含むスラリーを塗布した後、プレスすることによって負極を高密度化した場合に、電極板と平行方向に結晶が配向し易くなり、負荷特性が低下する傾向がある。

【0174】

20

一方ラマンR値が大きすぎると、炭素材の粒子表面の結晶性が低下し、電解液との反応性が増し、効率の低下やガス発生の増加する傾向がある。

【0175】

また、黒鉛化物部分の1580cm⁻¹付近のラマン半値幅は特に制限されないが、通常60cm⁻¹以上、好ましくは80cm⁻¹以上、また通常150cm⁻¹以下、好ましくは140cm⁻¹以下である。

【0176】

ラマン半値幅が小さすぎると、炭素材粒子表面の結晶性が高くなり過ぎて、電池の充放電に伴ってLiイオンが層間に入るサイトが少なくなる傾向がある。即ち、充電受入性が低下する傾向がある。

30

【0177】

また、集電体にスラリーを塗布した後、プレスすることによって負極を高密度化した場合に、電極板と平行方向に結晶が配向し易くなり、負荷特性の低下を招く傾向がある。一方ラマン半値幅が大きすぎると、炭素材粒子表面の結晶性が低下し、電解液との反応性が増し、効率の低下やガス発生の増加を招く傾向がある。

【0178】

なお、ラマンR値とラマン半値幅の測定方法は前述のとおりである。

【0179】

(4) 真密度

黒鉛化物部分の真密度は、通常1.4g/cm³以上、好ましくは1.5g/cm³以上、より好ましくは1.6g/cm³以上、更に好ましくは1.7g/cm³以上であり、通常2.1g/cm³以下、好ましくは2g/cm³以下である。

40

【0180】

真密度が大きすぎると非水系二次電池の充電受入性が損なわれる傾向がある。一方真密度が小さすぎると、黒鉛化物を構成する炭素の結晶性が低すぎて、電池の初期不可逆容量が増大する傾向がある。

【0181】

<複層構造炭素材の製法>

本発明の複層構造炭素材の製法は、黒鉛質粒子の表面の少なくとも一部を炭素質で被覆し、且つ得られた複層構造炭素材が、平均粒径d50が19.1μm以上50μm以下

50

であり、円形度が0.88以上であり、圧延荷重(P)と前記炭素材のd50との比が30以下であり、好ましくは炭素質物の添着量が0.01~2.7質量%となるような方法であれば、特には制限されない。

【0182】

より具体的な複層構造炭素材の製造方法は、上述した黒鉛質粒子を核黒鉛とし、炭素質物を得るために炭素前駆体を被覆原料として用い、これらを混合、焼成することであり、これら原料を組み合わせ、特定の添着量になるように種々の条件を制御することで本発明の複層構造炭素材を製造することができる。

【0183】

黒鉛質粒子を炭素質物で被覆する方法は、炭素質物を得るために炭素前駆体をそのまま用いて、炭素前駆体と黒鉛質粒子粉体との混合物を加熱処理して複合粉体を得る方法、前述の炭素前駆体を一部炭素化した炭素質物粉体を予め作製しておき、これを黒鉛質粒子粉体と混合し、加熱処理して複合化する方法、前述の炭素質物粉体を予め作製しておき、黒鉛質粒子粉体と炭素質物粉体と炭素前駆体とを混合し、加熱処理して複合化する方法等が採用可能である。

【0184】

なお、後二者の予め炭素質物粉体を用意しておく方法では、平均粒径d50が黒鉛質粒子の平均粒径d50の10分の1以下の炭素質物を用いることが好ましい。また、予め作製した炭素質物と黒鉛質粒子に粉碎等の力学的エネルギーを加えることで、一方に他方が巻き込まれた構造にする方法や、静電的に付着した構造にする方法も採用が可能である。

【0185】

黒鉛質粒子と炭素前駆体を混合したものを得るか、あるいは、黒鉛質粒子と炭素質物の混合物と炭素前駆体を混合したものを加熱して中間物質を得て、その後、炭化焼成、粉碎することにより、最終的に黒鉛質粒子に炭素質物を複合化させた(被覆させた)複層構造炭素材を得ることが好ましい。

【0186】

より具体的な本発明における複層構造炭素材を得るために製法の一例の工程は、以下の4工程に分けられる。

【0187】

第1工程：黒鉛質粒子及び炭素質物の炭素前駆体、更に、必要に応じて溶媒とを、種々の市販の混合機や混練機等を用いて混合し、混合物を得る。

【0188】

第2工程：前記混合物を加熱し、溶媒及び、炭素前駆体から発生する揮発分を除去した中間物質を得る。この加熱は、必要に応じて前記混合物を攪拌しながら行ってよい。また、前記揮発分が残留していても、後の第3工程で除去されるので、問題ない。

【0189】

第3工程：前記混合物又は中間物質を、窒素ガス、炭酸ガス、アルゴンガス、前記混合物又は中間物質からの発生ガス雰囲気等のガス雰囲気下で、400以上3200以下に加熱し、複層構造炭素材を得る。

【0190】

第4工程：前記複層構造炭素材について、必要に応じて粉碎、解碎、分級処理等の粉体加工をする。

【0191】

これらの工程中、第2工程及び第4工程は場合によっては省略可能であり、第4工程は第3工程の前に行ってよい。但し、第4工程を第3工程の前に実施した場合は、必要に応じて、第3工程の終了後再度粉碎、解碎、分級処理等の粉体加工し、複層構造炭素材を得る。

【0192】

第3工程の原料の熱処理に用いる装置としては特に制限はないが、例えば、シャトル炉、トンネル炉、リードハンマー炉、ロータリーキルン、オートクレーブ等の反応槽、コー

10

20

30

40

50

カ（コークス製造の熱処理槽）、タンマン炉、アチソン炉を使用することができる。

【0193】

熱処理装置の加熱方式も特に制限されず、高周波誘導加熱炉、直接式抵抗加熱、間接式抵抗加熱、直接燃焼加熱、輻射熱加熱等を用いることができる。

【0194】

なお、熱処理時には、必要に応じて攪拌を行なってもよい。また、熱処理条件としては、熱履歴温度条件が重要である。その温度下限は炭素前駆体の種類、その熱履歴によっても若干異なるが通常600、好ましくは700、より好ましくは900である。

【0195】

一方、上限温度は、基本的に炭素前駆体が黒鉛質粒子核の結晶構造を上回る構造秩序を有するようにならない温度まで上げることができる。従って熱処理の上限温度としては、3200、好ましくは2000、より好ましくは1500、更に好ましくは1200である。

【0196】

特に、通常600以上、好ましくは700以上、より好ましくは900以上、通常2000以下、好ましくは1500以下、より好ましくは1200以下で熱処理を行うと炭素質物として非晶質炭素が得られ、通常2000以上、好ましくは2500

以上、通常3200以下で熱処理を行うと炭素質物として黒鉛化物が得られる。前記非晶質炭素とは結晶性の低い炭素であり、前記黒鉛化物とは結晶性の高い炭素である。

【0197】

このような熱処理条件において、熱履歴温度条件、昇温速度、冷却速度、熱処理時間等は、炭素質物の添着量が上述の範囲になるように適宜設定する。前記添着量の調整方法は公知であり、その一例としては、上記第1工程において混合する黒鉛質粒子及び炭素前駆体の量を調整することが挙げられる。

【0198】

また、比較的低温領域で熱処理した後、所定の温度に昇温することもできる。なお、本工程に用いる反応機は回分式でも連続式でも、また一基でも複数基でもよい。

【0199】

第3工程に用いることが可能な炉は、上記要件を満たせば特に制約はない。

【0200】

第4工程の粉碎に用いる装置に特に制限はないが、例えば、粗粉碎機としてはせん断式ミル、ジョークラッシャー、衝撃式クラッシャー、コーンクラッシャー等が挙げられ、中間粉碎機としてはロールクラッシャー、ハンマーミル等が挙げられ、微粉碎機としてはボールミル、振動ミル、ピンミル、攪拌ミル、ジェットミル等が挙げられる。

【0201】

第4工程の分級処理に用いる装置としては特に制限はないが、例えば、乾式篩い分けの場合は、回転式篩い、動搖式篩い、旋動式篩い、振動式篩い等を用いることができ、乾式気流式分級の場合は、重力式分級機、慣性力式分級機、遠心力式分級機（クラシファイア、サイクロン等）を用いることができ、また、湿式篩い分け、機械的湿式分級機、水力分級機、沈降分級機、遠心式湿式分級機等を用いることができる。

【0202】

第4工程の解碎に用いる装置としては特に制限はないが、ロールクラッシャー、ハンマーミル等、ボールミル、振動ミル、ピンミル、攪拌ミル、ジェットミル、さらに衝撃力を主体に粒子の相互作用も含めた圧縮、摩擦、せん断力等の機械的作用を繰り返し粒子に与える装置、例えば、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所社製）、クリプトロン（アーステクニカ社製）、C Fミル（宇部興産社製）、メカノフュージョンシステム（ホソカワミクロン社製）、シータコンポーザ（徳寿工作所社製）等を用いることができ、凝集体解碎処理前後において一次粒子の粒径が過度に小さくなりすぎない程度に適度に強度を調整することで、当該工程における解碎を行うことができる。

【0203】

10

20

30

40

50

<副材>

本発明の複層構造炭素材には、以上説明した複層構造炭素材以外に、それとは炭素質の物性が異なる炭素質物（炭素質材料）を1種以上含有させることにより、更に電池性能の向上を図ることが可能である。

【0204】

前記「炭素質の物性」とは、X線回折パラメータ、メジアン径、アスペクト比、BET比表面積、配向比、ラマンR値、タップ密度、真密度、細孔分布、円形度、灰分量のうちの一つ以上の特性を示す。

【0205】

また、好ましい実施の形態としては、前記炭素質材料について、体積基準粒度分布がメジアン径を中心としたときに左右対称とならないことや、ラマンR値の異なる炭素質材料を2種以上使用すること、X線パラメータが異なる炭素質材料を2種以上使用すること等が挙げられる。10

【0206】

炭素質材料を用いることの効果の一例としては、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛（グラファイト）、アセチレンブラック等のカーボンブラック、ニードルコークス等の無定形炭素等の炭素質材料を副材として使用することにより、それを含む複層構造炭素材を使用して得られる非水系二次電池の電気抵抗を低減させること等が挙げられる。

【0207】

以上説明した炭素質材料は、1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。炭素質材料を副材として添加する場合には、副材を含めた複層構造炭素材全体100質量%に対して通常0.1質量%以上、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは0.6質量%以上、通常80質量%以下、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは30質量%以下の量で添加する。20

【0208】

この範囲を下回りすぎると、電池において導電性向上の効果が得られにくい傾向がある。一方この範囲を上回りすぎると、電池の初期不可逆容量の増大を招く場合がある。

【0209】

[電極作製]

負極の製造は、常法によればよい。例えば、本発明の複層構造炭素材に、バインダ、溶媒、必要に応じて、増粘剤、導電材、充填材等を加えてスラリーとし、これを集電体に塗布、乾燥した後にプレスすることによって前記集電体上に複層構造炭素材層を形成することで、負極を製造することができる。30

【0210】

ここで、[発明が解決しようとする課題]でも説明したように、非水系二次電池において高容量を達成し、また負極の極板厚みの均一化のためには、一定以上の圧力で圧延を掛ける必要があり、従来の負極形成材料では、この圧力のために材料にダメージが与えられて材料破壊が起こり電解液との副反応が増加し、電池において初期効率が低下し初期サイクル時の充放電不可逆容量が増え、結果として高容量化を達成するために行った操作のためにそれが達成できないという問題があった。40

【0211】

本発明の複層構造炭素材は、その平均粒径d50が19.1~50μmと比較的大きく、さらに炭素材の核である黒鉛質粒子を被覆する炭素質物の量が少ない。このような炭素材を上記スラリーとして負極を製造すると、材料破壊が起こらない程度の圧力による圧延によっても極板厚みの均一化が達成され、また電池の初期不可逆容量が小さく十分な高容量が達成される。

【0212】

具体的には、本発明の複層構造炭素材を負極活物質として用いて負極を作製する場合において、負極活物質層の密度が1.6g/cm³になるよう圧延するのに必要な線圧は通常550kg/5cm以下であり、好ましくは500kg/5cm以下であり、より好ま50

しくは450kg/5cm以下、更に好ましくは400kg/5cm以下、通常100kg/5cm以上である。なお、線圧とは圧延に使用するロールの軸方向の単位長さ（本明細書では5cmとする）あたりの力を意味する。

【0213】

負極活物質層の密度が 1.6 g/cm^3 になるよう圧延するのに必要な線圧が上記範囲の場合には、炭素材へのダメージが抑制されることから、電池において初期効率が増大し、負極と電解液との副反応により生じる初期ガスが低減する。また適度な圧力による圧延により炭素材粒子が適度に変形し、粒子同士の接触面積が増えて、電極の密着強度が向上する。本発明の複層構造炭素材の粒径が大きく、炭素材の核である黒鉛質粒子を被覆する炭素質物の量が少ないために、該炭素材が従来の炭素材に比べて軟らかいことも、この接觸面積の増加による電極強度の向上に寄与している。10

【0214】

具体的には、本発明の複層構造炭素材を使用して得られる負極の極板強度は、通常 3 mN/mm 以上、好ましくは 5 mN/mm 、より好ましくは 7 mN/mm 以上、更に好ましくは 10 mN/mm 以上、通常 100 mN/mm 以下、好ましくは 50 mN/mm 以下、より好ましくは 30 mN/mm 以下である。この値が小さすぎると集電体から負極活物質層の剥離が生じ易くなり工程性を著しく損なう傾向があり、この値が大きすぎると負極の柔軟さが失われて負極の曲げや圧延の際に負極活物質層の剥離が生じ工程性を著しく損なう傾向がある。20

【0215】

非水系二次電池の電解液注液工程直前の段階での片面あたりの複層構造炭素材層の厚さは通常 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、上限は通常 $150\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $120\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $100\text{ }\mu\text{m}$ である。

【0216】

この範囲を上回ると、電解液が集電体界面付近まで浸透しにくいため、電池の高電流密度充放電特性が低下することがある。またこの範囲を下回ると、複層構造炭素材に対する集電体の体積比が増加し、電池の容量が減少する傾向にある。

【0217】

なお、複層構造炭素材をロール成形してシート電極としても、圧縮成形によりペレット電極としてもよい。30

【0218】

〔負極〕

本発明の複層構造炭素材を保持させる集電体としては、公知のものを任意に用いることができる。負極の集電体としては、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等の金属材料が挙げられ、中でも加工し易さとコストの点から特に銅が好ましい。

【0219】

前記集電体が金属材料の場合、集電体としては例えば金属箔、金属円柱、金属コイル、金属板、金属薄膜、エキスピンドメタル、パンチメタル、発泡メタル等が挙げられる。中でも好ましくは金属薄膜、より好ましくは銅箔であり、更に好ましくは圧延法により得られる圧延銅箔と、電解法により得られる電解銅箔である。40

【0220】

銅箔の厚さが $25\text{ }\mu\text{m}$ よりも薄い場合、純銅よりも強度の高い銅合金（リン青銅、チタン銅、コルソン合金、Cu-Cr-Zr合金等）を用いることができる。

【0221】

圧延法により作製した銅箔からなる集電体は、銅結晶が圧延方向に並んでいるため、負極を密に丸めても、鋭角に丸めても割れにくく、小型の円筒状電池に好適に用いることができる。

【0222】

電解銅箔は、例えば、銅イオンが溶解された電解液中に金属製のドラムを浸漬し、これを回転させながら電流を流すことにより、ドラムの表面に銅を析出させ、これを剥離して50

得られるものである。上記の圧延銅箔の表面に、電解法により銅を析出させても得ることができる。

【0223】

銅箔の片面又は両面には、粗面化処理や表面処理（例えば、厚さが数nm～1μm程度までのクロメート処理、Ti等の下地処理等）がなされていてもよい。

【0224】

また、集電体基板（集電体上に複層構造炭素材層が形成されたもの）には、更に次のような物性が望まれる。

【0225】

（1）平均表面粗さ（Ra）

10

JIS B 0601-1994に記載の方法で規定される集電体基板の活物質層（すなわち複層構造炭素材層）形成面の平均表面粗さ（Ra）は、特に制限されないが、通常0.01μm以上、好ましくは0.03μm以上であり、通常1.5μm以下、好ましくは1.3μm以下、特に好ましくは1.0μm以下である。

【0226】

集電体基板の活物質層形成面の平均表面粗さ（Ra）を前記した下限と上限の間の範囲内とすることにより、その集電体基板を用いて得られる非水系二次電池において良好な充放電サイクル特性が期待できる。

【0227】

上記下限値以上とすることにより、集電体と活物質層との界面の面積が大きくなり、これらの密着性が向上する。平均表面粗さ（Ra）の上限値は特に制限されるものではないが、平均表面粗さ（Ra）が1.5μmを超えるものは電池として実用的な厚みの薄膜としては一般に入手しにくいため、1.5μm以下のものが好ましい。

20

【0228】

（2）引張強度

集電体基板の引張強度は、特に制限されないが、通常50N/mm²以上、好ましくは100N/mm²以上、更に好ましくは150N/mm²以上である。引張強度とは、試験片が破断に至るまでに要した最大引張力を、試験片の断面積で割ったものである。本発明における引張強度は、伸び率測定と同様な方法及び装置で測定される。

【0229】

30

引張強度が高い集電体基板であれば、充電・放電に伴う活物質層の膨張・収縮による集電体基板の亀裂を抑制することができ、良好なサイクル特性を得ることができる。

【0230】

（3）0.2%耐力

集電体基板の0.2%耐力は、特に制限されないが、通常30N/mm²以上、好ましくは100N/mm²以上、特に好ましくは150N/mm²以上である。0.2%耐力とは、0.2%の塑性（永久）歪みを与えるのに必要な負荷の大きさであり、この大きさの負荷を加えた後に除荷しても0.2%変形している事を意味している。

【0231】

本発明における0.2%耐力は、伸び率測定と同様な方法及び装置で測定される。0.2%耐力が高い集電体基板であれば、充電・放電に伴う活物質層の膨張・収縮による集電体基板の塑性変形を抑制することができ、良好なサイクル特性を得ることができる。

40

【0232】

（4）集電体の厚さ

集電体の厚さは任意であるが、通常1μm以上、好ましくは3μm以上、より好ましくは5μm以上である。また、上限は、通常1mm、好ましくは100μm、より好ましくは30μmである。

【0233】

集電体の厚さが1μmより薄くなると、強度が低下するため複層構造炭素材含有スラリーの塗布が困難となり工程上好ましくない場合がある。一方1mmより厚くなると、巻回

50

等の電極の形を変形させることが工程上困難となり好ましくない場合がある。また、集電体はメッシュ状でもよい。

【0234】

(5) 集電体と活物質層の厚さの比

集電体とその上に形成される活物質層（本発明の複層構造炭素材を含む層）の厚さとの比は特に限定されないが、（電解液注液直前の片面の活物質層の厚さ）／（集電体の厚さ）の値が150以下、好ましくは20以下、より好ましくは10以下であり、下限は0.1以上、好ましくは0.4以上、より好ましくは1以上の範囲である。この範囲を上回ると、高電流密度充放電時に集電体がジュール熱による発熱を生じる場合がある。一方この範囲を下回ると、複層構造炭素材に対する集電体の体積比が増加し、電池の容量が減少する場合がある。10

【0235】

(6) 電極密度

本発明の複層構造炭素材の電極化した際の電極構造は特に限定されないが、集電体上に存在している活物質の密度は、好ましくは1g/cm³以上、より好ましくは1.1g/cm³、更に好ましくは1.2g/cm³以上であり、上限は通常2g/cm³、好ましくは1.9g/cm³、より好ましくは1.8g/cm³、更に好ましくは1.7g/cm³である。

【0236】

この範囲を上回ると電極密度を達成するための圧延等の際に活物質粒子が破壊され、非水系二次電池の初期不可逆容量の増加や、集電体／活物質界面付近への電解液の浸透性が低下し、電池の高電流密度充放電特性を招くことがある。また前記範囲を下回ると活物質間の導電性が低下し、電池抵抗が増大し、単位容積当たりの容量が低下する場合がある。20

【0237】

(7) 極板配向比

負極の極板配向比は、通常0.01以上、好ましくは0.05以上、より好ましくは0.10以上、上限は理論値である0.67である。この範囲を下回ると、非水系二次電池の高密度充放電特性が低下する場合がある。

【0238】

極板配向比の測定方法は以下のとおりである。目的密度にプレス後の負極電極について、X線回折により電極の活物質配向比を測定する。具体的手法は特に制限されないが、標準的な方法としては、X線回折により炭素の(110)回折と(004)回折のピークを、プロファイル関数として非対称ピアソンVIIを用いてフィッティングすることによりピーク分離を行ない、(110)回折と(004)回折のピークの積分強度を各々算出する。得られた積分強度から、(110)回折積分強度／(004)回折積分強度で表わされる比を算出し、電極の活物質配向比と定義する。30

【0239】

ここでX線回折測定条件は次の通りである。なお、「2」は回折角を示す。

・ターゲット：Cu(K線)グラファイトモノクロメーター

・スリット：発散スリット=1度、受光スリット=0.1mm、散乱スリット=1度40

・測定範囲、及び、ステップ角度／計測時間：

(110)面：76.5度 2 78.5度 0.01度/3秒

(004)面：53.5度 2 56.0度 0.01度/3秒

試料調整：硝子板に0.1mm厚さの両面テープで電極を固定

【0240】

(8) インピーダンス

放電状態から公称容量の60%まで充電した時の負極の抵抗が100以下であることが好ましく、特に好ましくは50以下、より好ましくは20以下、及び／又は二重層容量が 1×10^{-6} F以上であることが好ましく、特に好ましくは 1×10^{-5} F以上、より好ましくは 1×10^{-4} F以上である。この範囲であると非水系二次電池の出力特性が良く50

好ましい。

【0241】

負極の抵抗及び二重層容量は、次の手順で測定する。測定する非水系二次電池としては、公称容量を5時間で充電できる電流値にて充電した後に、20分間充放電をしない状態にて維持し、次に公称容量を1時間で放電できる電流値で放電したときの容量が公称容量の80%以上あるものを用いる。

【0242】

前述の放電状態の非水系二次電池について公称容量を5時間で充電できる電流値にて公称容量の60%まで充電し、直ちに非水系二次電池をアルゴンガス雰囲気下のグローブボックス内に移す。ここで前記非水系二次電池を負極が放電又はショートしない状態ですばやく解体して取り出し、両面塗布電極であれば、片面の電極活物質を他面の電極活物質を傷つけずに剥離し、負極電極を12.5mmに2枚打ち抜き、セパレータを介して活物質面がずれないよう対向させる。

【0243】

電池に使用されていた電解液 $60\text{ }\mu\text{L}$ をセパレータと両負極間に滴下して密着し、外気と触れない状態を保持して、両負極の集電体に導電をとり、交流インピーダンス法を実施する。測定は温度25度で、 $10^{-2}\sim 10^5\text{ Hz}$ の周波数帯で複素インピーダンス測定を行ない、求められたコール・コール・プロットの負極抵抗成分の円弧を半円で近似して表面抵抗(R)と、二重層容量(C_{dl})を求める。

【0244】

<バインダ>

活物質(複層構造炭素材)を結着するバインダとしては、電解液や電極製造時に用いる溶媒に対して安定な材料であれば、特に制限されない。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、芳香族ポリアミド、セルロース、ニトロセルロース等の樹脂系高分子；SBR(スチレン・ブタジエンゴム)、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、フッ素ゴム、NBR(アクリロニトリル・ブタジエンゴム)、エチレン・プロピレンゴム等のゴム状高分子；スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体及びその水素添加物；EPDM(エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体)、スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン共重合体、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体及びその水素添加物等の熱可塑性エラストマー状高分子；シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエン、ポリ酢酸ビニル、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン-オレフィン共重合体等の軟質樹脂状高分子；ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体等のフッ素系高分子；アルカリ金属イオン(特にリチウムイオン)のイオン伝導性を有する高分子組成物等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0245】

スラリーを形成するための溶媒としては、活物質、バインダ、必要に応じて使用される増粘剤及び導電剤を、溶解又は分散することが可能な溶媒であれば、その種類に特に制限はなく、水系溶媒と有機系溶媒のどちらを用いてもよい。

【0246】

前記水系溶媒の例としては水、アルコール等が挙げられ、前記有機系溶媒の例としてはN-メチルピロリドン(NMP)、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N-N-ジメチルアミノプロピルアミン、テトラヒドロフラン(THF)、トルエン、アセトン、ジエチルエーテル、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスファルアミド、ジメチルスルフォキシド、ベンゼン、キシレン、キノリン、ピリジン、メチルナフタレン、ヘキサン等が挙げられる。

【0247】

特に水系溶媒を用いる場合、上述の増粘剤に併せて分散剤等を加え、SBR等のラテッ

10

20

30

40

50

クスを用いてスラリー化する。なお、これらは、1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0248】

活物質に対するバインダの割合は、通常0.1質量%以上、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは0.6質量%以上であり、上限は通常20質量%、好ましくは15質量%、より好ましくは10質量%、更に好ましくは8質量%である。

【0249】

この範囲を上回ると、電池容量に寄与しないバインダ割合が増加して、電池容量が低下する場合がある。また下回ると、負極電極の強度低下を招き、電池作製工程上好ましくない場合がある。

10

【0250】

特に、SBRに代表されるゴム状高分子をバインダの主要成分として含有する場合には、活物質に対するバインダの割合は、通常0.1質量%以上、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは0.6質量%以上であり、上限は通常5質量%、好ましくは3質量%、より好ましくは2質量%である。

【0251】

また、ポリフッ化ビニリデンに代表されるフッ素系高分子をバインダの主要成分として含有する場合には、活物質に対するバインダの割合は、通常1質量%以上、好ましくは2質量%以上、より好ましくは3質量%以上であり、上限は通常15質量%、好ましくは10質量%、より好ましくは8質量%である。

20

【0252】

前記増粘剤は、通常、スラリーの粘度を調整するために使用される。増粘剤としては、特に制限はないが、具体的には、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン及びこれらの塩等が挙げられる。

【0253】

これらは、1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0254】

更に増粘剤を添加する場合には、活物質に対する増粘剤の割合は、通常0.1質量%以上、好ましくは0.5%以上、より好ましくは0.6%以上であり、上限は通常5質量%、好ましくは3質量%、より好ましくは2質量%である。この範囲を下回ると、著しくスラリーの塗布性が低下する場合がある。一方上回ると、複層構造炭素材層に占める活物質の割合が低下し、電池の容量が低下する問題や複層構造炭素材間の抵抗が増大する問題が生じる場合がある。

30

【0255】

[非水系二次電池]

以下に、本発明の非水系二次電池について詳細に説明する。

【0256】

<電池形状>

40

電池形状は特に限定されるものではないが、その例としては有底筒型形状、有底角型形状、薄型形状、シート形状、ペーパー形状が挙げられる。システムや機器に組み込まれる際に、容積効率を高めて収納性を上げるために、電池周辺に配置される周辺システムへの收まりを考慮した馬蹄形、櫛型形状等の異型のものであってもよい。電池内部の熱を効率よく外部に放出する観点からは、比較的平らで大面積の面を少なくとも一つを有する角型形状が好ましい。

【0257】

有底筒型形状の電池では、充填される発電素子に対する外表面積が小さくなるので、充電や放電時に内部抵抗による発生するジュール発熱を効率よく外部に逃げる設計にすることが好ましい。また、熱伝導性の高い物質の充填比率を高め、内部での温度分布が小さく

50

なるように設計することが好ましい。

【0258】

有底角型形状では、一番大きい面の面積 S (端子部を除く外形寸法の幅と高さとの積、単位 m^2) の 2 倍と電池外形の厚さ T (単位 m) との比率 $2S/T$ の値が 100 以上であることが好ましく、200 以上であることが更に好適である。最大面を大きくすることにより高出力かつ大容量の電池であってもサイクル性や高温保存等の特性を向上させるとともに、異常発熱時の放熱効率を上げることができ、「弁作動」や「破裂」という危険な状態になることを抑制することができる。

【0259】

<電池構成>

10

本発明の非水系二次電池は、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極及び負極、並びに非水系電解液を備えており、更に正極と負極の間に配設されるセパレータ、集電端子、及び外装ケース等によって構成される。電池の内部及び / 又は電池の外部に保護素子を装着してもよい。

【0260】

<正極>

本発明の非水系二次電池における正極は、集電体上に、正極活物質と、結着及び増粘効果を有する有機物(結着剤)とを含有する活物質層を形成してなり、通常、正極活物質と前記有機物を水あるいは有機溶媒中に分散させたスラリー状のものを、前記集電体上に薄く塗布・乾燥する工程、続いて所定の厚み・密度まで圧密するプレス工程により形成される。

20

【0261】

前記正極活物質の材料は、リチウムイオンを吸蔵・放出できる機能を有している限り特に制限はないが、例えば、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物材料；二酸化マンガン等の遷移金属酸化物材料；フッ化黒鉛等の炭素質材料などを使用することができる。具体的には、 $LiFeO_2$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 及びこれらの非定比化合物、 MnO_2 、 TiS_2 、 FeS_2 、 Nb_3S_4 、 Mo_3S_4 、 CoS_2 、 V_2O_5 、 P_2O_5 、 CrO_3 、 V_3O_3 、 TeO_2 、 GeO_2 、 $LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$ 等を用いることができる。

【0262】

30

正極活物質層には、正極用導電剤を用いることができる。正極用導電剤は、用いる正極活物質材料の充放電電位において化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。

【0263】

例えば、天然黒鉛(鱗片状黒鉛など)、人造黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッテンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素纖維、金属纖維などの導電性纖維類、フッ化カーボン、アルミニウム等の金属粉末類、酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウィスカーカー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物あるいはポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などを単独又はこれらの混合物を、上記正極用導電剤として用いることができる。

40

【0264】

これらの導電剤のなかで、人造黒鉛、アセチレンブラックが特に好ましい。導電剤の添加量は、特に限定されないが、正極活物質材料に対して 1 ~ 50 質量 % が好ましく、特に 1 ~ 30 質量 % が好ましい。カーボンやグラファイトでは、2 ~ 15 質量 % が特に好ましい。

【0265】

正極活物質層の形成に用いられる結着及び増粘効果を有する有機物としては、特に制限はなく、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよい。その例として、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデ

50

ン(P V D F)、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体(F E P)、テトラフルオロエチレン - パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(P F A)、フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン - クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン - テトラフルオロエチレン共重合体(E T F E 樹脂)、ポリクロロトリフルオロエチレン(P C T F E)、フッ化ビニリデン - ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン - テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン - クロロトリフルオロエチレン共重合体(E C T F E)、フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン - テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン - パーフルオロメチルビニルエーテル - テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン - アクリル酸共重合体又は前記材料の(N a⁺)イオン架橋体、エチレン - メタクリル酸共重合体又は前記材料の(N a⁺)イオン架橋体、エチレン - アクリル酸メチル共重合体又は前記材料の(N a⁺)イオン架橋体を挙げることができ、これらの材料を単独又は混合物として用いることができる。

【 0 2 6 6 】

これらの材料の中でより好ましい材料はポリフッ化ビニリデン(P V D F)、ポリテトラフルオロエチレン(P T F E)である。

【 0 2 6 7 】

正極活物質層には、前述の導電剤の他、更にフィラー、分散剤、イオン伝導体、圧力増強剤及びその他の各種添加剤を配合することができる。前記フィラーとしては、構成された電池において、化学変化を起こさない纖維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの纖維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、活物質層中の含有量として 0 ~ 3 0 質量%が好ましい。

【 0 2 6 8 】

正極活物質スラリーの調製には、水系溶媒又は有機溶媒が分散媒として用いられる。水系溶媒としては、通常、水が用いられるが、これにエタノール等のアルコール類、N - メチルピロリドン等の環状アミド類等の添加剤を水に対して、3 0 質量%以下程度まで添加することもできる。

【 0 2 6 9 】

また、前記有機溶媒としては、通常、N - メチルピロリドン等の環状アミド類、N , N - ジメチルホルムアミド、N , N - ジメチルアセトアミド等の直鎖状アミド類、アニソール、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ブタノール、シクロヘキサンノール等のアルコール類が挙げられ、中でも、N - メチルピロリドン等の環状アミド類、N , N - ジメチルホルムアミド、N , N - ジメチルアセトアミド等の直鎖状アミド類等が好ましい。

【 0 2 7 0 】

正極活物質、結着剤である結着及び増粘効果を有する有機物及び必要に応じて配合される正極用導電剤、その他フィラー等をこれらの溶媒に混合して正極活物質スラリーを調製し、これを正極用集電体に所定の厚みとなるように塗布することにより正極活物質層が形成される。

【 0 2 7 1 】

なお、この正極活物質スラリー中の正極活物質の濃度の上限は通常 7 0 質量%、好ましくは 5 5 質量%であり、下限は通常 3 0 質量%、好ましくは 4 0 質量%である。正極活物質の濃度がこの上限を超えると正極活物質スラリー中の正極活物質が凝集しやすくなり、下限を下回ると正極活物質スラリーの保存中に正極活物質が沈降しやすくなる。

【 0 2 7 2 】

また、正極活物質スラリー中の結着剤の濃度の上限は通常 3 0 質量%、好ましくは 1 0 質量%であり、下限は通常 0 . 1 質量%、好ましくは 0 . 5 質量%である。結着剤の濃度がこの上限を超えると、得られる正極の内部抵抗が大きくなる場合があり、下限を下回ると正極活物質層の結着性に劣るものとなる場合がある。

10

20

30

40

50

【0273】

正極用集電体には、例えば、電解液中での陽極酸化によって表面に不動態皮膜を形成する弁金属又はその合金を用いるのが好ましい。前記弁金属としては、周期表4族、5族、13族に属する金属及びこれらの合金を例示することができます。具体的には、Al、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta及びこれらの金属を含む合金などを例示することができます。Al、Ti、Ta及びこれらの金属を含む合金を好ましく使用することができます。特にAl及びその合金は軽量であるためエネルギー密度が高くて望ましい。正極用集電体の厚みは特に限定されないが、通常1～50μm程度である。

【0274】

<非水系電解液>

10

本発明に使用される電解液としては、例えば、非水系溶媒に溶質を溶解したものを用いることができる。前記溶質としては、アルカリ金属塩や4級アンモニウム塩などを用いることができる。具体的には、LiClO₄、LiPF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(CF₃CF₂SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂)、LiC(CF₃SO₂)₃等が好ましく用いられる。これらの溶質は、1種類を選択して使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

【0275】

電解液中のこれらの溶質の含有量は、通常0.2mol/L以上、好ましくは0.5mol/L以上であり、通常2mol/L以下、好ましくは1.5mol/L以下である。

【0276】

20

前記非水系溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネート、-ブチロラクトンなどの環状エステル化合物；1,2-ジメトキシエタン等の鎖状エーテル；クラウンエーテル、2-メチルテトラヒドロフラン、1,2-ジメチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル；ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート等の鎖状カーボネートなどを用いることができる。これらの中でも、環状カーボネートと鎖状カーボネートを含有する非水溶媒が好ましい。

【0277】

これらの非水系溶媒は1種類を選択して使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

30

【0278】

本発明に使用される非水系電解液は、分子内に不飽和結合を有する環状炭酸エステルや従来公知の過充電防止剤、脱酸剤、脱水剤などの種々の助剤を含有していてもよい。

【0279】

前記分子内に不飽和結合を有する環状炭酸エステルとしては、例えば、ビニレンカーボネート系化合物、ビニルエチレンカーボネート系化合物、メチレンエチレンカーボネート系化合物等が挙げられる。

【0280】

40

前記ビニレンカーボネート系化合物としては、例えば、ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、エチルビニレンカーボネート、4,5-ジメチルビニレンカーボネート、4,5-ジエチルビニレンカーボネート、フルオロビニレンカーボネート、トリフルオロメチルビニレンカーボネート等が挙げられる。

【0281】

前記ビニルエチレンカーボネート系化合物としては、例えば、ビニルエチレンカーボネート、4-メチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4-エチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4-n-プロピル-4-ビニルエチレンカーボネート、5-メチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4,4-ジビニルエチレンカーボネート、4,5-ジビニルエチレンカーボネート等が挙げられる。

【0282】

50

前記メチレンエチレンカーボネート系化合物としては、例えば、メチレンエチレンカーボネート、4,4-ジメチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4,4-ジエチル-5-メチレンエチレンカーボネート等が挙げられる。

【0283】

これらのうち、ビニレンカーボネート及びビニルエチレンカーボネートが好ましく、特にビニレンカーボネートが好ましい。

【0284】

また、ジフルオロリン酸リチウムのようなジフルオロリン酸塩等も好適な例として挙げられる。

【0285】

これらは1種を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。

10

【0286】

非水系電解液が分子内に不飽和結合を有する環状炭酸エステル化合物を含有する場合、非水系電解液中におけるその割合は、通常0.01質量%以上、好ましくは0.1質量%以上、特に好ましくは0.3質量%以上、最も好ましくは0.5質量%以上であり、通常8質量%以下、好ましくは4質量%以下、特に好ましくは3質量%以下である。

【0287】

分子内に不飽和結合を有する環状炭酸エステルを電解液に含有させることにより、電池のサイクル特性を向上させることができる。その理由は明らかではないが、負極の表面に安定な保護被膜を形成することができるためと推測される。ただし、その含有量が少ないとこの特性が十分に向上しない。しかし、含有量が多くすると高温保存時にガス発生量が増大する傾向があるので、非水系電解液中の含有量は上記の範囲にすることが好ましい。

20

【0288】

上記過充電防止剤としては、例えば、ビフェニル、アルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、シクロヘキシリベンゼン、t-ブチルベンゼン、t-アミルベンゼン、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン等の芳香族化合物；2-フルオロビフェニル、o-シクロヘキシリフルオロベンゼン、p-シクロヘキシリフルオロベンゼン等の前記芳香族化合物の部分フッ素化物；2,4-ジフルオロアニソール、2,5-ジフルオロアニソールおよび2,6-ジフルオロアニソール等の含フッ素アニソール化合物などが挙げられる。

30

【0289】

これらは1種を単独で用いてもよく、2種類以上併用してもよい。

【0290】

非水系電解液中における過充電防止剤の割合は、通常0.1～5質量%である。過充電防止剤を含有させることにより、過充電等のときに非水系二次電池の破裂・発火を抑制することができる。

【0291】

その他の助剤としては、例えば、フルオロエチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネート、エリスリタンカーボネート、スピロ-ビス-ジメチレンカーボネート、メトキシエチル-メチルカーボネート等のカーボネート化合物；無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、無水ジグリコール酸、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物およびフェニルコハク酸無水物等のカルボン酸無水物；エチレンサルファイト、1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、メタンスルホン酸メチル、ブスルファン、スルホラン、スルホレン、ジメチルスルホンおよびテトラメチルチウラムモノスルフィド、N,N-ジメチルメタンスルホニアミド、N,N-ジエチルメタンスルホニアミド等の含硫黄化合物；1-メチル-2-ピロリジノン、1-メチル-2-ピペリドン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンおよびN-メチルスクシイミド等の含窒素化合物；ヘプタン、オクタン、シクロヘプタン等の炭化水素化合物、フルオロベンゼン、ジフルオロベンゼン

40

50

、ヘキサフルオロベンゼン、ベンゾトリフルオライド等の含フッ素芳香族化合物などが挙げられる。

【0292】

これらは1種を単独で用いてもよく、2種類以上併用して用いてもよい。

【0293】

非水系電解液中におけるこれらの助剤の割合は、通常0.1～5質量%である。これらの助剤を含有することにより、電池の高温保存後の容量維持特性やサイクル特性を向上させることができる。

【0294】

また、非水系電解液は、電解液中に有機高分子化合物を含ませ、ゲル状または、ゴム状、或いは固体シート状の固体電解質としてもよい。この場合、前記有機高分子化合物の具体例としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル系高分子化合物；ポリエーテル系高分子化合物の架橋体高分子；ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラールなどのビニルアルコール系高分子化合物；ビニルアルコール系高分子化合物の不溶化物；ポリエピクロルヒドリン；ポリフォスファゼン；ポリシロキサン；ポリビニルピロリドン、ポリビニリデンカーボネート、ポリアクリロニトリルなどのビニル系高分子化合物；ポリ(-メトキシオリゴオキシエチレンメタクリレート)、ポリ(-メトキシオリゴオキシエチレンメタクリレート-co-メチルメタクリレート)等のポリマー共重合体などが挙げられる。10

【0295】

<セパレータ>

本発明の非水系二次電池で用いられるセパレータは、両極間を電子的に絶縁する所定の機械的強度を有し、イオン透過度が大きく、かつ、正極と接する側における酸化性と負極側における還元性への耐性を兼ね備えるものであれば特に限定されるものではない。20

【0296】

このような要求特性を有するセパレータの材質として、樹脂、無機物、ガラス繊維等が用いられる。

【0297】

前記樹脂としては、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ナイロン等が用いられる。具体的には、電解液に対して安定で、保液性の優れた材料の中から選ぶのが好ましく、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを原料とする多孔性シート又は不織布等を用いることが好ましい。30

【0298】

前記無機物としては、アルミナや二酸化珪素等の酸化物類、窒化アルミニウムや窒化珪素等の窒化物類、硫酸バリウムや硫酸カルシウム等の硫酸塩類が用いられ、粒子形状若しくは繊維形状のものが用いられる。

【0299】

形態としては、不織布、織布、微多孔性フィルム等の薄膜形状のものが用いられる。薄膜形状では、孔径が0.01～1μm、厚さが5～50μmのものが好適に用いられる。前記の独立した薄膜形状以外に、樹脂製の接着剤を用いて前記無機物の粒子を含有する複合多孔層を正極及び/又は負極の表層に形成させてなるセパレータを用いることができる。例えば、正極の両面に90%粒径が1μm未満のアルミナ粒子にフッ素樹脂を接着剤として使用して、多孔層を形成させることが挙げられる。40

【0300】

本発明に使用される非水系電解液は、電極活物質に対するリチウムイオンの脱挿入に係わる反応抵抗の低減に効果があり、それが良好な低温放電特性を実現できる要因になっていると考えられる。しかし、通常の直流抵抗が大きな電池では、直流抵抗に阻害されて反応抵抗低減の効果を低温放電特性に100%反映できないことがわかった。直流抵抗成分の小さな電池を用いることでこれを改善し、非水系電解液の効果を充分に発揮できるようになる。50

【0301】

<外装ケース>

外装ケースは、用いられる非水電解液に対して安定な物質であれば特に限定されるものではない。具体的には、例えばニッケルめっき鋼板、ステンレス、アルミニウム又はアルミニウム合金、マグネシウム合金等の金属類、又は、樹脂とアルミ箔との積層フィルム(ラミネートフィルム)が用いられる。軽量化の観点から、アルミニウム又はアルミニウム合金の金属、ラミネートフィルムが好適に用いられる。

【0302】

前記金属類を用いる外装ケースとしては、レーザー溶接、抵抗溶接、超音波溶接により金属同士を溶着して封止密閉構造とするもの、若しくは、樹脂製ガスケットを介して前記金属類を用いてかしめ構造とするものが挙げられる。

10

【0303】

前記ラミネートフィルムを用いる外装ケースとしては、樹脂層同士を熱融着することにより封止密閉構造とするもの等が挙げられる。シール性を上げるために、前記樹脂層の間にラミネートフィルムに用いられる樹脂と異なる樹脂を介在させてもよい。特に、集電端子を介して樹脂層を熱融着して密閉構造とする場合には、金属と樹脂との接合になるので、介在する樹脂として極性基を有する樹脂や極性基を導入した変性樹脂が好適に用いられる。

【0304】

<保護素子>

20

前述の、本発明の非水系二次電池の構成要素である保護素子として、異常発熱や過大電流が流れた時に抵抗が増大するP T C (Positive Temperature Coefficient) サーミスタ、温度ヒューズ、異常発熱時に電池内部圧力や内部温度の急激な上昇により回路に流れる電流を遮断する弁(電流遮断弁)等が挙げられる。

【0305】

前記保護素子としては高電流の通常使用で作動しない条件のものを選択することが好ましく、高出力の観点から、電池を保護素子がなくても異常発熱や熱暴走に至らない設計にすることがより好ましい。

【実施例】**【0306】**

30

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、これらの実施例に限定されるものではない。

【0307】

なお、以下の実施例及び比較例で使用した黒鉛の種々の特性を下記表1に示す。これらの黒鉛は、本明細書にて説明した方法及び公知の方法に基づき、製造した。

【0308】**【表1】**

サンプル	d50, μm	d90, μm	d10, μm	SA, m ² /g	Tap, g/cm ³	円形度
球形化天然黒鉛(A)	25.0	43.3	15.0	4.7	1.05	0.91
球形化天然黒鉛(B)	19.5	32.8	12.0	4.9	0.90	0.90
球形化天然黒鉛(C)	32.5	66.4	15.7	3.8	0.89	0.90
球形化天然黒鉛(D)	22.0	35.6	14.3	5.6	1.01	0.92
球形化天然黒鉛(E)	15.9	24.4	10.5	7.1	0.98	0.93
球形化天然黒鉛(F)	12.3	23.7	6.6	7.9	0.97	0.92
鱗片天然黒鉛(G)	20.8	43.6	10.1	6.2	0.72	0.87
鱗片天然黒鉛(H)	17.7	36.1	8.6	6.5	0.71	0.87

40

* SAは比表面積であり、Tapはタップ密度である。

【0309】**[実施例1]**

黒鉛質粒子として球形化天然黒鉛(A)を用い、低結晶炭素前駆体としてナフサ熱分解

50

時に得られる分解系石油重質油を混合し、不活性ガス中で 1300 の熱処理を施した。得られた焼成物に粉碎・分級処理を行い、負極材 1 を得た。得られた複層構造炭素材粉末における非晶質炭素の添着量は、2.6 質量%であった。

【0310】

[実施例 2]

非晶質炭素の添着量を 1.4 質量%とした以外は実施例 1 と同様の方法で負極材 2 を得た。

【0311】

[実施例 3]

非晶質炭素の添着量を 0.6 質量%とした以外は実施例 1 と同様の方法で負極材 3 を得た。 10

【0312】

[実施例 4]

黒鉛質粒子として球形化天然黒鉛 (B) を用い、非晶質炭素の添着量を 2.7 質量%とした以外は実施例 1 と同様の方法で負極材 4 を得た。

【0313】

[実施例 5]

非晶質炭素の添着量を 1.9 質量%とした以外は実施例 4 と同様の方法で負極材 5 を得た。

【0314】

20

[実施例 6]

黒鉛質粒子として球形化天然黒鉛 (C) を用い、非晶質炭素の添着量を 2.4 質量%とした以外は実施例 1 と同様の方法で負極材 6 を得た。

【0315】

[実施例 7]

非晶質炭素の添着量を 1.2 質量%とした以外は実施例 6 と同様の方法で負極材 7 を得た。

【0316】

[比較例 1]

非晶質炭素の添着量を 4.4 質量%とした以外は実施例 4 と同様の方法で負極材 8 を得た。 30

【0317】

[比較例 2]

黒鉛質粒子として球形化天然黒鉛 (D) を用い、非晶質炭素の添着量を 1.2 質量%とした以外は実施例 1 と同様の方法で負極材 9 を得た。

【0318】

[比較例 3]

黒鉛質粒子として球形化天然黒鉛 (E) を用い、非晶質炭素の添着量を 3.9 質量%とした以外は実施例 1 と同様の方法で負極材 10 を得た。

【0319】

40

[比較例 4]

黒鉛質粒子として球形化天然黒鉛 (F) を用い、非晶質炭素の添着量を 1.8 質量%とした以外は実施例 1 と同様の方法で負極材 11 を得た。

【0320】

[比較例 5]

黒鉛質粒子として鱗片天然黒鉛 (G) を用い、非晶質炭素の添着量を 2.7 質量%とした以外は実施例 1 と同様の方法で負極材 12 を得た。

【0321】

[比較例 6]

黒鉛質粒子として鱗片天然黒鉛 (H) を用い、非晶質炭素の添着量を 1.9 質量%とし 50

た以外は実施例 1 と同様の方法で負極材 1 3 を得た。

【0322】

[比較例 7]

球形化天然黒鉛 (B) をそのまま負極材 1 4 として使用した。

【0323】

[非水系二次電池の作製]

< 負極シートの作製 >

上記実施例及び比較例で製造した負極材を負極材料として用い、負極活物質層密度 $1.60 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$ の負極活物質層を有する極板を作製した。具体的には、負極材料 $20.00 \pm 0.02 \text{ g}$ に、1質量%カルボキシメチルセルロースナトリウム塩水溶液を $20.00 \pm 0.02 \text{ g}$ (固形分換算で 0.200 g) 、及び重量平均分子量 27万のスチレン・ブタジエンゴム水性ディスパージョン $0.50 \pm 0.05 \text{ g}$ (固形分換算で 0.2 g) を加えて、キーエンス製ハイブリッドミキサーで 5 分間攪拌し、30秒脱泡してスラリーを得た。
10

【0324】

このスラリーを、集電体である厚さ $18 \mu\text{m}$ の銅箔上に、負極材料が $12.0 \pm 0.3 \text{ mg/cm}^2$ の量で付着するように、ドクターブレードを用いて幅 5 cm に塗布し、室温で風乾を行った。更に 110°C で 30 分乾燥後、直径 20 cm のローラを用いてロールプレスして、負極活物質層の密度が $1.60 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$ になるよう調整し電極シートを得た。
20

【0325】

< 非水系二次電池 (2016 コイン型電池) の作製 >

上記方法で作製した負極シートを直径 12.5 mm の円盤状に打ち抜き、リチウム金属箔を直径 14 mm の円板状に打ち抜き対極とした。両極の間には、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒 (容量比 = 3 : 7) に、 LiPF_6 を 1 mol/L になるように溶解させた電解液を含浸させたセパレータ (多孔性ポリエチレンフィルム製) を配置し、2016 コイン型電池をそれぞれ作製した。
30

【0326】

[評価]

< 極板強度 >

上記方法で作製した負極シートを幅 20 mm に切断し、試験用 SUS 板に両面テープで貼付 (活物質層側を両面テープ面で添付) して、水平方向に固定し、負極シートの端部を万能試験機の挟持部に挟んだ。この状態で万能試験機の負極シート固定部分を垂直方向に下降させ、負極シートを両面テープから 90° の角度で引っ張ることにより剥離した。この際に、負極シートと両面テープの間に掛けた荷重の平均値を測定し、負極シートサンプル幅 (20 mm) で割った値を極板強度値 (mN/mm) とした。
30

【0327】

< 初期不可逆容量、初期効率 >

上記非水系二次電池 (2016 コイン型電池) を用いて、下記の測定方法で電池充放電時の初期不可逆容量・初期効率を測定した。
40

【0328】

0.16 mA/cm^2 の電流密度でリチウム対極に対して 5 mV まで充電し、更に、 5 mV の一定電圧で充電容量値が 350 mA h/g になるまで充電し、負極中にリチウムをドープした後、 0.33 mA/cm^2 の電流密度でリチウム対極に対して 1.5 V まで放電を行なった。

【0329】

引き続き 2、3 回目は、同電流密度で CC - CV 充電にて 10 mV 、 0.005 Ccut にて充電し、放電は、全ての回で 0.04 C で 1.5 V まで放電した。この計 3 サイクルの充電容量と放電容量との差の和を初期不可逆容量として算出した。また、3 サイクル目の放電容量を本材料の放電容量、3 サイクル目の放電容量 / (3 サイクル目の放電容量
50

+ 初期不可逆容量) を初期効率とした。

【 0 3 3 0 】

以上の測定結果、負極活性物質層の密度が 1 . 6 g / cm³になるように圧延するのに必要であった線圧 (kg / 5 cm) 並びに実施例 1 ~ 7 及び比較例 1 ~ 7 の負極材 1 ~ 14 の粒径 (d 5 0 、 d 9 0 、 d 1 0) 、円形度、圧延荷重 (P) 、比表面積及びタップ密度を下記表 2 に示す。

【 0 3 3 1 】

【表2】

	非晶質炭素 添着量, wt%	d50, μm	d90, μm	d10, μm	SA, m^2/g	Tap密度, g/cm^3	円形度 (10~40 μm)	圧延荷重(P), $\text{kg}/5\text{cm}$	P/d50 mN/mm	極板強度, mN/mm	初期効率, %	放電容量, mAh/g	初期不可逆容量 mAh/g
実施例1	2.6	24.5	43.5	14.9	2.6	1.12	0.91	450	18	15	94.5	366	21
実施例2	1.4	24.8	43.1	15.2	3.2	1.12	0.91	340	14	20	94.6	369	21
実施例3	0.6	25.1	44.1	15.4	3.7	1.10	0.91	300	12	15	94.1	369	23
実施例4	2.7	19.6	31.7	12.3	3.3	1.04	0.90	510	26	10	93.8	367	24
実施例5	1.9	19.3	30.9	12.1	3.7	1.03	0.90	450	23	11	93.4	367	25
実施例6	2.4	34.0	63.5	17.9	2.0	1.09	0.90	380	11	11	95.2	366	18
実施例7	1.2	32.8	62.3	17.1	2.9	1.05	0.90	290	9	12	95.3	367	18
比較例1	4.4	20.0	33.2	12.5	2.9	1.06	0.90	640	32	9	93.2	365	26
比較例2	1.2	22.0	34.2	14.7	1.9	1.15	0.92	1250	57	-	91.0	350	34
比較例3	3.9	15.9	25.1	10.6	4.2	1.11	0.93	700	44	-	92.2	365	30
比較例4	1.8	12.3	23.3	6.6	5.5	1.06	0.92	490	40	12	92.1	365	31
比較例5	2.7	22.2	43.4	11.6	3.4	0.84	0.87	620	28	-	93.1	365	27
比較例6	1.9	18.2	36.7	9.3	4.7	0.83	0.87	560	31	-	92.7	368	28
比較例7	0	19.5	32.8	12.0	4.9	0.90	0.90	300	15	9	93.0	367	27

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 1 B 32/205 (2017.01) C 0 1 B 32/205
C 0 1 B 32/21 (2017.01) C 0 1 B 32/21

審査官 赤桜 祐樹

(56)参考文献 特開2007-042611(JP,A)
特開2007-234355(JP,A)
特開2009-209035(JP,A)
特開2004-071580(JP,A)
特開2005-004974(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2
H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7