

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5082207号
(P5082207)

(45) 発行日 平成24年11月28日 (2012.11.28)

(24) 登録日 平成24年9月14日 (2012.9.14)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/587 (2010.01)

H O 1 M 4/58 1 O 3

C O 1 B 31/04 (2006.01)

C O 1 B 31/04 1 O 1 B

請求項の数 4 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2005-184856 (P2005-184856)
 (22) 出願日 平成17年6月24日 (2005.6.24)
 (65) 公開番号 特開2006-49288 (P2006-49288A)
 (43) 公開日 平成18年2月16日 (2006.2.16)
 審査請求日 平成20年1月18日 (2008.1.18)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-193359 (P2004-193359)
 (32) 優先日 平成16年6月30日 (2004.6.30)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

前置審査

(73) 特許権者 000005968
 三菱化学株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
 (74) 代理人 100092978
 弁理士 真田 有
 (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
 (72) 発明者 宇尾野 宏之
 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 山口 慶太
 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】 リチウム二次電池用負極材料の製造方法、並びにそれを用いたリチウム二次電池用負極及びリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム二次電池用負極材料を製造する方法であって、
 タップ密度が 0.8 g/cm^3 以上、 1.35 g/cm^3 以下であり、
 B E T 比表面積が $3.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $11.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、
 真密度が 2.25 g/cm^3 以上であり、
 表面官能基量 O / C 値が 0.07 以下であり、
 灰分が 0.2 重量% 以下である

天然黒鉛を、1600 以上、3200 以下で熱処理することにより、表面官能基量 O / C 値が 0.01 以下の黒鉛粉末 (C) を得る

ことを特徴とする、リチウム二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項 2】

該天然黒鉛が、球形化処理された黒鉛粉末である

ことを特徴とする、請求項 1 記載のリチウム二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項 3】

集電体と、該集電体上に形成された活物質層とを備えると共に、

該活物質層が、請求項 1 又は請求項 2 記載の方法によって製造されたりチウム二次電池用負極材料を含有する

ことを特徴とする、リチウム二次電池用負極。

【請求項 4】

リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極及び負極、並びに電解質を備えると共に、
該負極が、請求項 3 記載のリチウム二次電池用負極である
ことを特徴とする、リチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池用負極材料及びその製造方法、並びにそれを用いたリチウム二次電池用負極及びリチウム二次電池に関する。具体的には、黒鉛粉末からなるリチウム二次電池用負極材料であって、高い電極密度で使用した場合でも各種の電池性能にバランスよく優れていることを特徴とするリチウム二次電池用負極材料及びそれを製造する方法、並びにそれを用いたリチウム二次電池用負極及びリチウム二次電池に関する。

10

【背景技術】

【0002】

近年、電子機器の小型化に伴い、高容量の二次電池が必要になってきている。特に、ニッケル・カドミウム、ニッケル・水素電池に比べ、よりエネルギー密度の高い非水溶媒系リチウム二次電池が注目されてきている。従来、電池の高容量は広く検討されていたが、電池に要求される性能も高度化してきており、更なる高容量化が必要とされている。

【0003】

リチウム二次電池の負極材料として、これまで非晶質炭素、人造黒鉛、天然黒鉛などが検討されている。

20

更なる高容量化の為に、電極形成時のプレス荷重が小さく、高い電極密度でも使用できるものを、簡便且つ安価に製造する方法を確立することが求められている。

【0004】

一方、天然黒鉛は前記人造黒鉛とは異なり、発達した黒鉛結晶により理論容量に近い高い放電容量が得られ、電極形成時のプレス荷重が小さく、且つ、安価であるという点で広く使用されてきた。しかしながら、そうした優れた天然黒鉛からなる負極材料で、更なる高容量化の為に、高い電極密度でも使用できるものを、簡便且つ安定して製造する方法を確立することが求められている。

【0005】

こうした中で、特許文献 1 には、高結晶な天然黒鉛を窒素ガスやアルゴンガス雰囲気下で 2400 以上の温度で高純度化処理することにより、サイクル特性及び保存特性に優れた天然黒鉛負極材料を得ることが記載されている。

30

【0006】

また、特許文献 2 には、高結晶な天然黒鉛や人造黒鉛を力学的エネルギー処理に依って粉碎面が比較的等方的で丸みを帯びた粒子とすることにより、充填性が高く高容量で、負荷特性、サイクル特性に優れた電極が得られることが記載されている。また、力学的エネルギー処理を行なった後、真密度が 2.25 g/cm^3 未満で結晶性がそれほど高くない場合には、更に結晶性を高める熱処理を 2000 以上で行なう旨も記載されている。

【0007】

また、特許文献 3 には、平均粒径が特定の範囲にある天然黒鉛等を 2000 以上の温度で再熱処理し、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において求められるラマン R 値とピーク半値幅を特定の範囲内にすることで、負荷特性に優れた負極材料を得ることが記載されている。

40

【0008】

【特許文献 1】特許第 3188032 号公報

【特許文献 2】特開 2000-223120 号公報

【特許文献 3】特開平 11-25979 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

50

ところで、電池の更なる高容量化に伴い、より高い電極密度（例えば、 1.6 g/cm^3 以上）でも使える負極材料が望まれているが、この様な高い電極密度の条件では、以下の１）～４）のような課題がある。

【００１０】

- １）電解液との反応に伴う不可逆容量が増加し、正極活物質中のリチウムを消費し、結果として電池容量が低下する。
- ２）電極内の気孔が減少し、結果として負荷特性が低下する。
- ３）黒鉛負極粒子が集電体に対して平行に配向し易くなり、リチウムとの黒鉛層間化合物の生成による電極膨張が大きくなり、電極活物質の単位体積当たり充填できる活物質質量が減少し、結果として電池容量が低下する。
- ４）活物質の表面結晶が破壊し、電解液との反応に伴うガス発生量が多くなり、電池の膨れや電極間へのガス滞留による有効反応面積の減少により電池容量が低下する。

10

【００１１】

したがって、リチウム二次電池の更なる高容量化においては、活物質の高容量化だけでなく、より高い電極密度で使える負極材料が望まれている。即ち、高い電極密度で使用した場合でも、充放電効率の維持、負荷特性の維持、電池充電時の膨張、ガス発生量の増加の抑制等、各種の電池性能にバランスよく優れたリチウム二次電池を得ることが可能な負極材料が強く求められている。

【００１２】

しかしながら、特許文献１で、高い電極密度で球形化处理などを経ていない鱗片状などの天然黒鉛を用いた場合、電極内の気孔が減少し、結晶が同一方向に並び易いため負荷特性が低下するという課題があるが、特許文献１は、その改善について何ら触れていない。

20

【００１３】

また、特許文献２においては、高結晶な天然黒鉛や人造黒鉛を球形化处理する際に、特に粒子表面の黒鉛結晶にダメージを与えられた場合にラマンＲ値が大きくなり、ＢＥＴ比表面積が増大し、電解液との反応性が増し、充放電効率の低下やガス発生量の増加が起きるという課題がある。

【００１４】

一方、特許文献２には、真密度が 2.25 g/cm^3 未満で結晶性が低い場合には、更に結晶性を高める熱処理を 2000°C 以上で行なう旨も記載されているが、球形化处理後に真密度が 2.25 g/cm^3 以上で高い場合には、熱処理の必要性は何ら触れられておらず、また、黒鉛材料の表面官能基量についても何ら触れられていない。

30

【００１５】

また、特許文献３で、高結晶な鱗片状天然黒鉛等を用いた場合、電極活物質の配向比が低く、電池充電時の膨張を抑制する点で不十分であった。即ち、活物質が高結晶で高容量であっても、従来の黒鉛負極材料は、より高い電極密度（例えば、 1.6 g/cm^3 以上）になると、電極内の気孔が減少し、結晶が同一方向に並び易いため、高い充放電効率、高い負荷特性、電池充電時の膨張抑制、ガス発生量の抑制を同時に達成することが困難であった。

【００１６】

本発明は上記の課題に鑑みて創案されたものである。即ち、本発明は、黒鉛粉末からなる負極材料であって、高い電極密度で使用した場合でも、電極形成時のプレス荷重が小さく、放電容量が高く、充放電効率が高く、負荷特性に優れ、電池充電時の膨張が抑制され、ガス発生量が少ない等、各種の電池性能にバランスよく優れたリチウム二次電池を得ることができる負極材料と、そうした負極材料を効率的且つ安価に製造することができるリチウム二次電池用負極材料の製造方法、並びにそれを用いたリチウム二次電池用負極及びリチウム二次電池を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【００１７】

本発明の発明者らは、黒鉛粉末からなる負極材料について鋭意検討した結果、所定範囲

50

内のタップ密度、ラマンR値、BET比表面積を有する黒鉛粉末からなる負極材料を用いることで、高い電極密度で使用した場合でも、電極形成時のプレス荷重が小さく、放電容量が高く、充放電効率がよく、負荷特性に優れ、電池充電時の膨張が抑制され、ガス発生量が少ない等、各種の電池性能にバランスよく優れたリチウム二次電池を得られること、また、所定範囲内のタップ密度、BET比表面積、真密度を有する天然黒鉛を所定範囲内の温度で熱処理することにより、上述の負極材料を安定して効率的且つ安価に製造できることを見出し、本発明を完成させた。

【0019】

本発明の趣旨は、リチウム二次電池用負極材料を製造する方法であって、タップ密度が 0.8 g/cm^3 以上、 1.35 g/cm^3 以下であり、BET比表面積が $3.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $11.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、真密度が 2.25 g/cm^3 以上であり、表面官能基量O/C値が0.07以下であり、灰分が0.2重量%以下である天然黒鉛を、1600以上、3200以下で熱処理することにより、表面官能基量O/C値が0.01以下の黒鉛粉末(C)を得ることを特徴とする、リチウム二次電池用負極材料の製造方法に存する。

【0020】

また、本発明の別の趣旨は、集電体と、該集電体上に形成された活物質層とを備えと共に、該活物質層が、上述の製造方法により得られたリチウム二次電池用負極材料を含有することを特徴とする、リチウム二次電池用負極に存する。

【0021】

また、本発明の別の趣旨は、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極及び負極、並びに電解質を備えと共に、該負極が、上述のリチウム二次電池用負極であることを特徴とする、リチウム二次電池に存する。

【発明の効果】

【0022】

本発明のリチウム二次電池用負極材料によれば、高い電極密度で使用した場合でも、各種の電池性能にバランス良く優れたリチウム二次電池を実現することができる。

また、本発明のリチウム二次電池用負極材料の製造方法は、天然黒鉛を原料として熱処理するため、工程数が少なく済み、上述のリチウム二次電池用負極材料を高い収率で効率的且つ安価に製造でき、工業上非常に有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

以下、本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の説明に制限されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、任意に変形して実施することができる。

【0024】

[1. 負極材料]

本発明のリチウム二次電池用負極材料(以下適宜「本発明の負極材料」という。)は、以下の特性を満たす黒鉛粉末(A)からなることを特徴とする。この黒鉛粉末(A)は単独で用いても良いが、後述するように、必要に応じて他の炭素材料(B)と混合して用いても良い。

【0025】

[1-1. 黒鉛粉末]

本発明の負極材料として用いられる黒鉛粉末(A)(以下適宜「本発明の黒鉛材料」という。)は、タップ密度が 0.8 g/cm^3 以上、 1.35 g/cm^3 以下であり、表面官能基量O/C値が0以上、0.01以下であり、BET比表面積が $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $7.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、ラマンR値が0.02以上、0.05以下であることを特徴とする。

【0026】

(形状)

本発明の黒鉛材料の形状は特に制限されないが、例としては球状、楕円状等が挙げられる。

【0027】

(円形度)

本発明の黒鉛材料の円形度は特に制限されないが、通常0.90以上、好ましくは0.92以上、また、通常0.96以下、好ましくは0.95以下の範囲である。円形度がこの範囲を下回ると、粒子間の空隙が小さくなり、負荷特性が低下する虞がある。一方、円形度がこの範囲を上回る値とするためには、球形化処理を強く若しくは長時間行なう必要性があり、製造コストが高くなり好ましくない。

【0028】

円形度(相当円の周囲長/粒子投影面積を持つ円の周囲長)としては、フロー式粒子像分析装置(例えば、シスメックス社製FPIA)を用い、測定対象(ここでは黒鉛材料)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体積%水溶液(約50ml)に混合し、28kHzの超音波を出力60Wで1分間照射した後、検出範囲を0.6~40μmに指定し、10~40μmの範囲の粒子について測定した値を用いることができる。

【0029】

(タップ密度)

本発明の黒鉛材料のタップ密度は、通常0.8g/cm³以上、好ましくは0.9g/cm³以上、更に好ましくは0.95g/cm³以上、また、通常1.35g/cm³以下、好ましくは1.2g/cm³以下の範囲である。タップ密度がこの範囲を下回ると、負極材料として用いた場合に充填密度が上がり難く、高容量の電池が得難い。一方、この範囲を上回ると、電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。

【0030】

タップ密度としては、目開き300μmの篩を使用し、20cm³のタッピングセルに測定対象(ここでは黒鉛材料)を落下させてセルを満杯に充填した後、粉体密度測定器(例えば、セイシン企業社製タップデンスー)を用いてストローク長10mmのタッピングを1000回行なって、その時のタッピング密度を測定した値を用いることができる。

【0031】

(表面官能基量O/C値)

X線光電子分光法(XPS)を用いて測定した本発明の黒鉛材料の表面官能基量O/C値は、通常0以上、また、通常0.01以下、好ましくは0.004以下の範囲である。表面官能基量O/C値がこの範囲を上回ると、粒子表面の官能基が増え、電解液との反応性が増し、ガス発生量の増加を招く虞がある。

【0032】

表面官能基量O/C値とは、黒鉛材料などの表面にある炭素原子濃度に対する酸素原子濃度の比を表わし、カルボキシル基、フェノール性水酸基、カルボニル基などの官能基が表面に存在する量を表わす指標である。表面官能基量O/C値が大きい炭素材料は、粒子面炭素の結晶子の端面などに表面含酸素官能基が結合していることを表わす。

【0033】

なお、黒鉛材料の表面官能基量O/C値としては、X線光電子分光法分析に於いて、C1sとO1sのスペクトルのピーク面積を求め、これに基づいてCとOの原子濃度比O/C(O原子濃度/C原子濃度)を算出し、この値を用いる。

【0034】

具体的な測定手順は特に制限されないが、例としては以下の通りである。

即ち、X線光電子分光法測定としてX線光電子分光器(例えば、アルバック・ファイ社製ESCA)を用い、測定対象(ここでは黒鉛材料)を表面が平坦になるように試料台上に載せ、アルミニウムのK線をX線源とし、マルチプレックス測定により、C1s(280~300eV)とO1s(525~545eV)のスペクトルを測定する。得られたC

10

20

30

40

50

1 s のピークトップを 284.3 eV として帯電補正し、C 1 s と O 1 s のスペクトルのピーク面積を求め、更に装置感度係数を掛けて、C と O の表面原子濃度をそれぞれ算出する。得られたその O と C の原子濃度比 O/C (O 原子濃度 / C 原子濃度) を算出し、これを黒鉛材料の表面官能基量 O/C 値と定義する。

【0035】

(BET 比表面積)

BET 法を用いて測定した本発明の黒鉛材料の比表面積は、通常は $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、また、通常は $7.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $5.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲である。比表面積の値がこの範囲を下回ると、負極材料として用いた場合の充電時にリチウムの受け入れ性が悪くなり易く、リチウムが電極表面で析出し易くなるため、安全上好ましくない。一方、この範囲を上回ると、負極材料として用いた時に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。

【0036】

BET 比表面積としては、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、測定対象 (ここでは黒鉛材料) に対して窒素流通下 350°C 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 BET 1 点法によって測定した値を用いることができる。

【0037】

(ラマン R 値、ラマン半値幅)

ラマン法を用いて測定した本発明の黒鉛材料のラマン R 値は、通常 0.02 以上、好ましくは 0.03 以上、また、通常 0.05 以下、好ましくは 0.04 以下の範囲である。ラマン R 値がこの範囲を下回ると、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虞がある。一方、この範囲を上回ると、粒子表面の結晶が乱れ、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虞がある。

【0038】

また、本発明の黒鉛材料のラマン半値幅は特に制限されないが、通常 18.0 以上、好ましくは 19.0 以上、また、通常 22.5 以下、好ましくは 21.5 以下の範囲である。ラマン半値幅がこの範囲を下回ると、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虞がある。一方、この範囲を上回ると、粒子表面の結晶が乱れ、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虞がある。

【0039】

ラマン測定は、ラマン分光器 (例えば、日本分光社製ラマン分光器) を用い、測定対象 (ここでは黒鉛材料) を測定セル内へ自然落下させることで試料充填し、測定はセル内のサンプル表面にアルゴンイオンレーザー光を照射しながら、セルをレーザー光と垂直な面内で回転させながら行なう。

【0040】

得られたラマンスペクトルについて、 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 とを測定し、その強度比 R ($R = I_B / I_A$) を算出して、これを黒鉛材料のラマン R 値と定義する。

また、得られたラマンスペクトルの 1580 cm^{-1} 付近のピーク P_A の半値幅を測定し、これを黒鉛材料のラマン半値幅と定義する。

【0041】

なお、ここでのラマン測定条件は、例えば次の通りである。

- ・アルゴンイオンレーザー波長: 514.5 nm
- ・試料上のレーザーパワー: $15 \sim 25 \text{ mW}$
- ・分解能: $10 \sim 20 \text{ cm}^{-1}$
- ・測定範囲: $1100 \text{ cm}^{-1} \sim 1730 \text{ cm}^{-1}$

- ・ R 値、半値幅解析：バックグラウンド処理、
スムージング処理（単純平均、コンボリューション 5 ポイント）

【 0 0 4 2 】

（体積基準平均粒径、90%粒径と10%粒径の比）

本発明の黒鉛材料の体積基準平均粒径は、特に制限されないが、通常10 μm 以上、好ましくは14 μm 以上、また、通常50 μm 以下、好ましくは40 μm 以下の範囲である。この範囲を下回ると、負極材料として用いた場合に凝集し易く、バインダと混練する時にダマ状になり、塗工した電極が不均一になる虞がある。一方、この範囲を上回ると、負極材料として塗布により電極を製造する時に塗工むらが生じ易い。

【 0 0 4 3 】

また、本発明の黒鉛材料の体積基準における90%粒径と10%粒径の比（ d_{90}/d_{10} ）は、特に制限されないが、通常1.5以上、好ましくは1.7以上、また、通常4.0以下、好ましくは2.5以下の範囲である。この範囲を下回ると、黒鉛粉末の粒度分布が狭過ぎるため、黒鉛粉末粒子同士の電気的な接触が取り難くなり、サイクル特性が悪化する虞がある。一方、この範囲を上回ると、電極中の気孔量が少なくなり、好ましい電池特性が得られにくい。

【 0 0 4 4 】

体積基準平均粒径としては、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2体積%水溶液（約1ml）を黒鉛粉末に混合し、イオン交換水を分散媒としてレーザー回折式粒度分布計（例えば、堀場製作所社製LA-700）にて体積基準の平均粒径（メジアン径）を測定した値を用いることができる。90%粒径と10%粒径の比（ d_{90}/d_{10} ）としては、同様に体積基準90%の粒径と10%粒径を測定し、その比（ d_{90}/d_{10} ）を用いることができる。

【 0 0 4 5 】

（面間隔）

X線回折により測定した本発明の黒鉛材料の（002）面の面間隔 d_{002} は、特に制限されないが、通常0.3356nm以下、好ましくは0.3355nm以下の範囲である。この範囲を上回る場合、即ち、結晶性が劣る場合には、電極を製造したときに活物質の単位重量当たりの放電容量が小さくなる虞がある。一方、前記の面間隔 d_{002} の下限は、理論的限界として通常0.3354nm以上である。

【 0 0 4 6 】

また、X線回折により測定した本発明の黒鉛材料のc軸方向の結晶子の大きさ L_{c004} は、特に制限されないが、通常90nm以上、好ましくは100nm以上の範囲である。この範囲を下回ると、これを用いて電極を製造した場合に、活物質重量当たりの放電容量が小さくなる虞がある。

【 0 0 4 7 】

上記のX線回折により測定した面間隔 d_{002} 及び結晶子の大きさ L_{c004} としては、炭素材料学会の学振法に従って測定される値を用いることができる。なお、学振法においては100nm（1000）以上の値は区別されず、全て「>1000（）」と記述される。

【 0 0 4 8 】

（電極を形成したときの活物質配向比）

本発明の黒鉛材料を活物質として、電極密度が $1.63 \pm 0.05 \text{ g/cm}^3$ 、即ち、 1.58 g/cm^3 以上 1.68 g/cm^3 の範囲内となるように形成した電極の活物質配向比は、通常0.02以上、好ましくは0.03以上、更に好ましくは0.04以上、また、通常0.09以下、好ましくは0.08以下の範囲である。この範囲を下回ると、電池を作製したときの電池充電時の電極膨張が大きくなり、電極の単位体積当たりの電池容量を大きくできない虞がある。一方、この範囲を上回ると、活物質の結晶性が低くなり、電極形成時のプレス荷重が大きくなり易く、プレス後の電極の充填密度を上げにくい。

【 0 0 4 9 】

10

20

30

40

50

ここで、電極の活物質配向比とは、電極の厚み方向に対する、黒鉛結晶六角網面の配向の程度を表す指標である。配向比が大きいほど、粒子の黒鉛結晶六角網面の方向が揃っていない状態を表わす。

電極の活物質配向比を測定する具体的な手順は、次のようになる。

【0050】

(1) 電極の形成：

黒鉛材料と、増粘剤としてCMC（カルボキシメチルセルロース）水溶液と、バインダ樹脂としてSBR（スチレン・ブタジエンゴム）水溶液とを、黒鉛材料とCMCとSBRとの混合物の乾燥後の総重量に対して、CMC及びSBRがそれぞれ1重量%になるように混合攪拌し、スラリーとする。次いで、ドクターブレードを用いて18 μm 厚さの銅箔上にスラリーを塗布する。塗布厚さは、乾燥後の電極目付（銅箔を除く）が10 mg/cm^2 になるようにギャップを選択する。この電極を80℃で乾燥した後、電極密度（銅箔を除く）が1.63 \pm 0.05 g/cm^3 になるようにプレスを行なう。

【0051】

(2) 活物質配向比の測定：

プレス後の電極について、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線回折により黒鉛材料の（110）面と（004）面とのチャートを測定し、測定したチャートについて、プロファイル関数として非対称ピアソンV.I.I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）面と（004）面のピークの積分強度を算出する。得られた積分強度から、（110）面積分強度 / （004）面積分強度で表わされる比率を算出し、電極の活物質配向比と定義する。

【0052】

ここでのX線回折測定条件は次の通りである。なお、以下の記載において、2 θ は回折角を示す。

【0053】

- ・ターゲット：Cu（K α 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 = 0.1 mm、散乱スリット = 1度
- ・測定範囲、及び、ステップ角度 / 計測時間：

（110）面	：	76.5度	2 θ	78.5度	0.01度 / 3秒
（004）面	：	53.5度	2 θ	56.0度	0.01度 / 3秒
- ・試料調製：硝子板に0.1 mm厚さの両面テープで電極を固定

【0054】

上記の方法により、電極密度1.63 \pm 0.05 g/cm^3 となるように形成した電極について、X線回折による活物質配向比を求めることができる。

【0055】

(放電容量)

<リチウム二次電池としたときの放電容量>

本発明の黒鉛材料は、これを活物質として集電体上に活物質層を形成し、リチウム二次電池用負極として使用した場合に、そのリチウム二次電池の放電容量が、例えば355 mAh/g 以上、さらには360 mAh/g 以上の範囲となる。放電容量がこの範囲を下回ると、電池容量の向上が望み難くなる。また、放電容量は高ければ高い方が好ましいが、その上限は通常370 mAh/g 程度である。

【0056】

具体的な放電容量の測定方法について特に制限はないが、標準的な測定方法を示すと、次の通りである。

【0057】

まず、黒鉛材料を用いた電極を作製する。電極は、集電体として銅箔を用い、この集電体に活物質層を形成することにより作製する。活物質層は、黒鉛材料と、バインダ樹脂としてスチレンブタジエンゴム（SBR）とを混合したものをを用いる。バインダ樹脂の量は

、電極の重量に対して1重量%とする。また、電極密度は 1.45 g/cm^3 以上、 1.95 g/cm^3 以下の範囲とする。

【0058】

放電容量の評価は、この作製した電極について、対極に金属リチウムを用いた2極式コインセルを作製し、その充放電試験をすることにより行なう。

【0059】

2極式コインセルの電解液は任意であるが、例えば、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)とを、体積比で $DEC/EC = 1/1 \sim 7/3$ となるように混合した混合液、又は、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネート(EMC)とを、体積比で $EMC/EC = 1/1 \sim 7/3$ となるように混合した混合液を用いることができる。

10

【0060】

また、2極式コインセルに用いるセパレータも任意であるが、例えば、厚さ $15\text{ }\mu\text{m} \sim 35\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレンシートを用いることができる。

【0061】

こうして作製した2極式コインセルを用いて充放電試験を行ない、放電容量を求める。具体的には、 0.2 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 の一定電圧で電流値が 0.02 mA になるまで充電し、負極中にリチウムをドーブした後、 0.4 mA/cm^2 の電流密度でリチウム対極に対して 1.5 V まで放電を行なう、という充放電サイクルを3サイクル繰り返し、3サイクル目の放電値を放電容量とする。

20

【0062】

〔1-2. 黒鉛粉末の製造方法〕

上述の黒鉛粉末(A)(本発明の黒鉛材料)を製造する方法は特に制限されないが、好ましい例としては、以下に挙げる方法が挙げられる。

【0063】

即ち、本発明のリチウム二次電池用負極材料の製造方法(以下適宜「本発明の製造方法」と略称する。)は、タップ密度が 0.8 g/cm^3 以上、 1.35 g/cm^3 以下であり、BET比表面積が $3.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $11.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、真密度が 2.25 g/cm^3 以上である天然黒鉛を、 1600 以上、 3200 以下で熱処理することにより、熱処理後の黒鉛粉末の表面官能基量O/C値を 0.01 以下とするものである。ここで、原料とする天然黒鉛は、球形化处理された黒鉛粉末であることが好ましい。

30

【0064】

(出発物質)

本発明の製造方法において、出発物質としては天然黒鉛を用いる。

具体的に、天然黒鉛は、その性状に依って、鱗片状黒鉛(Flake Graphite)、鱗状黒鉛(Crystalline (Vein) Graphite)、土壌黒鉛(Amorphous Graphite)に分類される(「粉粒体プロセス技術集成」(株)産業技術センター、昭和49年発行の黒鉛の項、及び「HAND BOOK OF CARBON, GRAPHITE, DIAMOND AND FULLERENES」、Noyes Publications発行参照)。黒鉛化度は、鱗状黒鉛が 100% で最も高く、これに次いで鱗片状黒鉛が 99.9% で、土壌黒鉛は 28% と低い。天然黒鉛の品質は、主に産地や鉱脈により定まる。鱗片状黒鉛は、マダガスカル、中国、ブラジル、ウクライナ、カナダ等に産し、鱗状黒鉛は主にスリランカに産する。土壌黒鉛は、朝鮮半島、中国、メキシコ等を主な産地としている。これら天然黒鉛の中で、鱗片状黒鉛や鱗状黒鉛は、黒鉛化度が高く、不純物量が少ない等の長所があるため、本発明の原料として好ましい。

40

【0065】

(出発物質の灰分)

本発明の製造方法の出発物質としては、上述の天然黒鉛を、塩酸や弗酸等の酸処理及び/又は 2000 以上での加熱処理により灰分除去を行なう高純度化处理されたものを用いると、不純物が殆ど無くなるため、本発明の原料として更に好ましい。

50

【 0 0 6 6 】

また、上述の灰分除去を行なった天然黒鉛の灰分は、特に制限されないが、通常 0 . 0 0 重量 % 以上、また、通常 0 . 2 0 重量 % 以下、好ましくは 0 . 1 5 重量 % 以下の範囲である。灰分がこの範囲を上回ると、自己放電により保存特性が悪くなる虞がある。なお、灰分の測定方法としては、例えば J I S M 8 8 1 2 に規定された方法を用いることができる。

【 0 0 6 7 】

(熱処理前の天然黒鉛の真密度)

熱処理前の天然黒鉛の真密度は、通常 $2 . 2 5 \text{ g / cm}^3$ 以上の範囲である。真密度は後述する熱処理によりほとんど変化しない。この範囲を下回ると熱処理後に黒鉛の結晶性が向上せず、電極を製造したときに活物質の単位重量当たりの放電容量が小さくなる虞があり好ましくない。一方、前記の真密度の上限は、理論的限界として通常 $2 . 2 7 \text{ g / cm}^3$ 以下である。

10

【 0 0 6 8 】

(熱処理前の天然黒鉛のタップ密度)

熱処理前の天然黒鉛のタップ密度は、通常 $0 . 8 \text{ g / cm}^3$ 以上、好ましくは $0 . 9 \text{ g / cm}^3$ 以上、更に好ましくは $0 . 9 5 \text{ g / cm}^3$ 以上、また、通常 $1 . 3 5 \text{ g / cm}^3$ 以下、好ましくは $1 . 2 \text{ g / cm}^3$ 以下の範囲である。タップ密度は、後述する熱処理により変化する場合があるが、この範囲のタップ密度を持つ天然黒鉛を使用して、熱処理後の天然黒鉛のタップ密度を先に規定した範囲内とすることが可能である。熱処理前の天然黒鉛のタップ密度がこの範囲を下回ると、熱処理後の黒鉛材料を活物質とした場合の充填密度が上がり難く、高容量の電池が得難い。一方、この範囲を上回ると、熱処理後の黒鉛材料を活物質とした場合の電極中の粒子間の空隙が多くなり過ぎ、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。

20

なお、タップ密度の測定方法は上記記載に依る。

【 0 0 6 9 】

(熱処理前の天然黒鉛の B E T 比表面積)

熱処理前の天然黒鉛の B E T 比表面積は、通常 $3 . 5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、好ましくは $4 . 5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、また、通常 $1 1 . 0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下、好ましくは $9 . 0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下、更に好ましくは $7 . 0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下の範囲である。B E T 比表面積は、後述する熱処理により低下するので、この範囲の B E T 比表面積を持つ天然黒鉛を使用することにより、熱処理後の天然黒鉛の B E T 比表面積を先に規定した範囲内とすることが可能である。熱処理前の天然黒鉛の比表面積の値がこの範囲の下限を下回ると、熱処理後の黒鉛材料を負極材料とした時、充電時にリチウムの受け入れ性が悪くなり易く、リチウムが電極表面で析出し易くなるため、安全上好ましくない。一方、前記範囲の上限を上回ると、熱処理後の黒鉛材料を負極材料とした時に、電解液との反応性が増加し、ガス発生が多くなり易く、好ましい電池が得にくい。

30

なお、B E T 比表面積の測定方法は上記記載に依る。

【 0 0 7 0 】

(熱処理前の天然黒鉛のラマン R 値、ラマン半値幅)

40

熱処理前の天然黒鉛のラマン R 値は特に制限されないが、通常 0 . 1 0 以上、好ましくは 0 . 2 0 以上、また、通常 0 . 3 5 以下、好ましくは 0 . 3 0 以下の範囲である。R 値がこの範囲を下回ると、熱処理後に黒鉛材料の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虞がある。一方、この範囲を上回ると、熱処理後における黒鉛材料の粒子表面の結晶修復が不十分であり、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虞がある。

【 0 0 7 1 】

また、熱処理前の天然黒鉛のラマン半値幅は特に制限されないが、通常 2 1 . 0 以上、好ましくは 2 1 . 5 以上、また、通常 2 6 . 0 以下、好ましくは 2 4 . 0 以下の範囲である。半値幅がこの範囲を下回ると、粒子表面の結晶性が高くなり過ぎて、高密度化した場

50

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虞がある。一方、この範囲を上回ると、後の熱処理工程で粒子表面の結晶修復が十分に行なわれず、乱れたままの結晶が残存し、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虞がある。

なお、ラマン R 値及びラマン半値幅の測定方法は上記記載に依る。

【 0 0 7 2 】

(熱処理前の天然黒鉛の面間隔)

熱処理前の天然黒鉛の X 線回折により測定した (0 0 2) 面の面間隔 d_{002} は、特に限定されないが、通常 0 . 3 3 5 7 nm 以下、好ましくは 0 . 3 3 5 5 nm 以下の範囲である。この範囲を上回る場合、即ち、結晶性が劣る場合には、後の熱処理工程で粒子の結晶修復が十分に行なわれず、電極を製造したときに活物質の単位重量当たりの放電容量が小さくなる虞がある。一方、前記の面間隔 d_{002} の下限は、理論的限界として通常 0 . 3 3 5 4 nm 以上である。

10

【 0 0 7 3 】

熱処理前の天然黒鉛の X 線回折により測定した c 軸方向の結晶子の大きさ L_{c004} は、特に限定されないが、通常 9 0 nm 以上、好ましくは 1 0 0 nm 以上の範囲である。この範囲を下回ると、後の熱処理工程で粒子の結晶修復が十分に行なわれず、電極を製造したときの活物質重量当たりの放電容量が小さくなる虞がある。

なお、面間隔の測定方法は上記記載に依る。

【 0 0 7 4 】

20

(熱処理前の天然黒鉛の円形度)

熱処理前の天然黒鉛の円形度は、特に制限されないが、通常 0 . 9 0 以上、好ましくは 0 . 9 2 以上、また、通常 0 . 9 6 以下、好ましくは 0 . 9 5 以下の範囲である。円形度がこの範囲を下回ると、熱処理後の黒鉛材料を負極材料とした時に、粒子間の空隙が小さくなり、負荷特性が低下する虞がある。一方、この範囲を上回るためには、球形化処理などの処理を強く若しくは長時間行なう必要性があり、球形化時に副生する微粉を多く取り除かなければならず、製造コストが高くなり好ましくない。

なお、円形度の測定方法は上記記載に依る。

【 0 0 7 5 】

(熱処理前の天然黒鉛の製造)

30

上記範囲のタップ密度を有する熱処理前の天然黒鉛を得る方法は特に限定されないが、球形化処理により球形化された天然黒鉛が好ましい。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。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、内部に導入された炭素材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。また、炭素材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ものであるのが好ましい。好ましい装置の一例として、(株)奈良機械製作所製のハイブリダイゼーションシステムを挙げることができる。

【 0 0 7 6 】

40

(天然黒鉛の熱処理)

上記範囲のタップ密度を有する天然黒鉛に対して、以下の条件で熱処理を行なう。天然黒鉛の粒子表面の結晶は乱れている場合があり、上述の球形化処理を施す場合には特にその乱れが顕著であるが、熱処理を行なうことによって、乱された黒鉛粒子表面の結晶を修復し、ラマン R 値と B E T 比表面積を下げることができる。

【 0 0 7 7 】

熱処理時の温度条件は特に制限されないが、通常 1 6 0 0 以上、好ましくは 2 0 0 0 以上、更に好ましくは 2 5 0 0 以上、また、通常 3 2 0 0 以下、好ましくは 3 1 0 0 以下の範囲である。温度条件がこの範囲を下回ると、球形化処理などにより乱された黒鉛粒子表面の結晶修復が不十分であり、ラマン R 値と B E T 比表面積が小さくならず好

50

ましくない。一方、前記範囲を上回ると、黒鉛の昇華量が多くなり易く、やはり好ましくない。

熱処理を行なう時に、温度条件を上記範囲に保持する保持時間は特に制限されないが、通常10秒より長時間であり、72時間以下である。

【0078】

熱処理は、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下、又は、原料黒鉛から発生するガスによる非酸化性雰囲気下で行なう。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、電気炉、リードハンマー炉、ロータリーキルン、直接通電炉、アチソン炉、抵抗加熱炉、誘導加熱炉等を用いることができる。

【0079】

(黒鉛の表面官能基制御)

黒鉛の表面官能基量O/C値の制御方法は、例えば、熱処理時の雰囲気酸素濃度を制御することにより行なうことができる。また、熱処理後の黒鉛粉末に酸化処理等の表面解質を行なう場合は、例えば、雰囲気酸素濃度、処理温度、処理時間の制御を行なうことにより、表面官能基量O/C値を0.01以下の範囲とする。

【0080】

熱処理前の天然黒鉛の表面官能基量O/C値は、特に制限されないが、通常0.07以下、好ましくは0.04以下の範囲である。表面官能基量O/C値がこの範囲を上回ると、熱処理後の表面官能基量O/C値が先に規定した範囲に入りにくい。

【0081】

熱処理後の黒鉛粉末の表面官能基量O/C値は、特に制限されないが、通常0.01以下、好ましくは0.004以下の範囲である。表面官能基量O/C値がこの範囲を上回ると、粒子表面の官能基量が増え、電解液との反応性が増し、ガス発生量の増加を招く虞がある。

【0082】

(その他の処理)

その他、発明の効果が妨げられない限りにおいて、上記の各処理に加え、分級処理等の各種の処理を行なうことができる。分級処理は、黒鉛化処理後の粒度を目的の粒径にするべく、粗粉や微粉を除去するためのものである。

【0083】

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：回転式篩い、動揺式篩い、旋動式篩い、振動式篩い等を、乾式気流式分級の場合：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）等を、湿式篩い分けの場合：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、それぞれ用いることができる。

【0084】

分級処理は、熱処理前に行なうこともできるし、その他のタイミング、例えば、熱処理後に行なってもよい。更には、分級処理自体を省略することも可能である。但し、黒鉛粉末負極材料の生産性の点からは、球形化処理のすぐ後に続けて熱処理前に分級処理を行なうことが好ましい。

【0085】

〔1-3. 黒鉛粉末と他の炭素材料との混合〕

上述の黒鉛粉末(A)（又は、上述した本発明の製造方法により得られた熱処理後の黒鉛粉末。これを黒鉛粉末(C)とする。）は、このまま負極材料として用いることができる。この場合、何れか一種の黒鉛粉末(A)（又は黒鉛粉末(C)）を単独で用いても良く、二種以上の黒鉛粉末(A)（又は黒鉛粉末(C)）を任意の組み合わせ及び組成で併用しても良い。更には、この負極材料、即ち黒鉛粉末(A)（又は黒鉛粉末(C)）一種又は二種以上を、他の一種又は二種以上の炭素材料(B)と混合し、これを負極材料として用いてもよい。

【0086】

上述の黒鉛粉末（Ａ）（又は黒鉛粉末（Ｃ））に炭素材料（Ｂ）を混合する場合、（Ａ）及び（Ｂ）の総量（又は、（Ｃ）及び（Ｂ）の総量）に対する（Ｂ）の混合割合は、通常５重量％以上、好ましくは２０％以上、また、通常９５重量％以下、好ましくは８０重量％以下の範囲である。炭素材料（Ｂ）の混合割合が前記範囲を下回ると、（Ｂ）を添加した効果が現れ難く好ましくない。一方、前記範囲を上回ると、黒鉛粉末（Ａ）（又は黒鉛粉末（Ｃ））の特性が損なわれるのでやはり好ましくない。

【００８７】

炭素材料（Ｂ）としては、天然黒鉛、人造黒鉛、非晶質被覆黒鉛、樹脂被覆黒鉛、非晶質炭素の中から選ばれる材料を用いる。これらの材料は、何れか一種を単独で用いても良く、二種以上を任意の組み合わせ及び組成で併用しても良い。

10

【００８８】

天然黒鉛としては、例えば、高純度化した鱗片状黒鉛や球形化した黒鉛を用いることができる。天然黒鉛の体積基準平均粒径は、通常８μm以上、好ましくは１２μm以上、また、通常６０μm以下、好ましくは４０μm以下の範囲である。天然黒鉛のＢＥＴ比表面積は、通常４m²/g以上、好ましくは４．５m²/g以上、通常７m²/g以下、好ましくは５．５m²/g以下の範囲である。

【００８９】

人造黒鉛としては、例えば、コークス粉や天然黒鉛をバインダで複合化した粒子、単一の黒鉛前駆体粒子を粉状のまま焼成、黒鉛化した粒子等を用いることができる。

【００９０】

20

非晶質被覆黒鉛としては、例えば、天然黒鉛や人造黒鉛に非晶質前駆体を被覆、焼成した粒子や、天然黒鉛や人造黒鉛に非晶質をＣＶＤにより被覆した粒子を用いることができる。

【００９１】

樹脂被覆黒鉛としては、例えば、天然黒鉛や人造黒鉛に高分子材料を被覆、乾燥して得た粒子等を用いることができる。

【００９２】

非晶質炭素としては、例えば、バルクメソフェーズを焼成した粒子や、炭素前駆体を不融化处理し焼成した粒子を用いることができる。

【００９３】

30

中でも、炭素材料（Ｂ）としては、人造黒鉛であって、
（ｉ）天然黒鉛粒子を、黒鉛化可能な炭素質であるバインダが熱処理されたものにより一部ないし全てが被覆された炭素材料、及び、
（ii）黒鉛化可能な炭素質であるバインダが熱処理されたものにより天然黒鉛粒子同士が結合されている炭素材料
からなる群から選ばれる少なくとも一つ以上の炭素材料（以下「炭素材料（ｂ）」という。）を用いることが好ましい。

【００９４】

炭素材料（ｂ）を構成するバインダとしては、黒鉛化が可能な炭素質であればよく、軟ピッチから硬ピッチまでの石油系及び石炭系の縮合多環芳香族類が好ましいが、特に限定されるものではない。

40

【００９５】

炭素材料（ｂ）を構成する天然黒鉛粒子としては、例えば、高純度化した鱗片状黒鉛や球形化した黒鉛を用いることができる。天然黒鉛の体積基準平均粒径は、通常１０μm以上、好ましくは１２μm以上、また、通常５０μm以下、好ましくは３０μm以下の範囲である。天然黒鉛のＢＥＴ比表面積は、通常４m²/g以上、好ましくは４．５m²/g以上、また、通常１０m²/g以下、好ましくは６m²/g以下の範囲である。

【００９６】

炭素材料（Ｂ）が上述の炭素材料（ｂ）である場合、黒鉛粉末（Ａ）（又は黒鉛粉末（Ｃ））及び炭素材料（ｂ）の総量に対する炭素材料（ｂ）の割合は、通常１０重量％以上

50

、好ましくは30重量%以上、より好ましくは50重量%以上、最も好ましくは60重量%以上、また、通常90重量%以下、より好ましくは80重量%以下である。二種以上の炭素材料(b)を併用する場合は、それらの合計が上記範囲を満たすようにする。

【0097】

黒鉛粉末(A)(又は黒鉛粉末(C))に炭素材料(B)を混合するに際して、炭素材料(B)の選択に特に制限は無いが、例えば、混合することによって、導電性の向上によるサイクル特性の向上や充電受入性の向上、不可逆容量の低減、また、プレス性の向上ができるような炭素材料(B)を場合に依じて選択することが可能である。

【0098】

黒鉛粉末(A)(又は黒鉛粉末(C))と炭素材料(B)との混合に用いる装置としては特に制限はないが、例えば、回転型混合機の場合：円筒型混合機、双子円筒型混合機、二重円錐型混合機、正立方型混合機、鍬型混合機、固定型混合機の場合：らせん型混合機、リボン型混合機、Muller型混合機、Helical Flight型混合機、Pugmill型混合機、流動化型混合機等を用いることができる。

【0099】

〔1-4.その他〕

以上説明した本発明の負極材料(黒鉛粉末(A)若しくは黒鉛粉末(C)、又はこれらの黒鉛粉末と炭素材料(B)とを混合したもの。)は、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極及び負極、並びに電解液を備えたリチウム二次電池において、負極の材料として好適に用いられる。本発明の負極材料によれば、高い電極密度で使用した場合でも、電極形成時のプレス荷重が小さく、放電容量が高く、充放電効率が高く、負荷特性に優れ、電池充電時の膨張が抑制され、ガス発生量が少ない等、各種の電池性能にバランスよく優れたリチウム二次電池を得ることができる。また、本発明の負極材料の製造方法によれば、所定範囲の物性を有する天然黒鉛を原料として熱処理するため、工程数が少なく済み、上述の負極材料を高い収率で効率的且つ安価に製造でき、工業上非常に有用である。

【0100】

本発明の負極材料を用いてリチウム二次電池用負極を作製する方法及びその他の材料の選択、並びに、リチウム二次電池を構成する正極、電解液等の電池構成上必要な部材の選択については、特に制限されない。以下において、本発明の負極材料を用いたリチウム二次電池用負極及びリチウム二次電池の詳細を例示するが、使用し得る材料や作製の方法等は以下の具体例に限定されるものではない。

【0101】

〔2.リチウム二次電池用負極〕

本発明の負極材料を活物質として含有する層(負極層)を集電体上に形成することにより、リチウム二次電池用負極を作製することができる。

【0102】

負極の製造は常法に従って行なえばよい。例えば、負極活物質(本発明の負極材料)に結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状とし、集電体に塗布し、乾燥した後、プレスして高密度化する方法が挙げられる。負極活物質としては、本発明の負極材料を単独で用いても良いが、これに加えて他の活物質を併用することもできる。

【0103】

活物質層の密度は、通常 1.40 g/cm^3 以上、好ましくは 1.50 g/cm^3 以上、より好ましくは 1.60 g/cm^3 以上の範囲とすると、電池の容量が増加するので好ましい。なお、活物質層とは集電体上の活物質、結着剤、導電剤などよりなる層をいい、その密度とは電池に組立てる時点での密度をいう。

【0104】

結着剤としては、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安定な材料であれば、任意のものを使用することができる。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、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・アクリル酸共重合体及びエチレン・メタクリル

酸共重合体等が挙げられる。なお、これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。

【０１０５】

増粘剤としては公知のものを任意に選択して用いることができるが、例えば、カルボキシルメチルセルロース（ＣＭＣ）、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、リン酸化スターチ及びガゼイン等が挙げられる。なお、これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。

【０１０６】

導電材としては、銅又はニッケル等の金属材料；グラファイト又はカーボンブラック等の炭素材料などが挙げられる。なお、これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。

10

【０１０７】

負極用の集電体の材質としては、銅、ニッケル又はステンレス等が挙げられる。これらのうち、薄膜に加工し易いという点及びコストの点から銅箔が好ましい。なお、これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。

【０１０８】

[３．リチウム二次電池]

上述のリチウム二次電池用負極を、リチウムを吸蔵・放出可能な正極、及び電解質と組み合わせることにより、リチウム二次電池とすることができる。

20

【０１０９】

正極の製造方法は特に制限されず、上記の負極の製造方法と同様の方法で、集電体上に正極活物質を含有する層（正極層）を形成することにより、製造することができる。

【０１１０】

正極活物質の材料としては、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のリチウムを吸蔵・放出可能な材料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 等を用いることができる。

30

【０１１１】

正極の集電体としては、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。弁金属としては、IIIB、IVA、VA族（３Ｂ、４Ａ、５Ａ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る。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ことができ、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る。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。

【０１１２】

電解質としては、電解液や固体電解質など、任意の電解質を用いることができる。なおここで電解質とはイオン導電体全てのことをいい、電解液及び固体電解質は共に電解質に含まれるものとする。

40

【０１１３】

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を用いることができる。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、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ からなる群から選択される１以上の化合物を用いるのが好ましい。

【０１１４】

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

50

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、 γ -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。溶質及び溶媒はそれぞれ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。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系溶媒が好ましい。

【0115】

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、ゲル状又はゴム状、或いは固体シート状の固体電解質としてもよい。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（ α -メトキシオリゴオキシエチレンメタクリレート）、ポリ（ α -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。

【0116】

リチウム二次電池には、これらの電解液、負極、正極の他に、必要に応じて、外缶、セパレータ、ガスケット、封口板、セルケースなどを用いることもできる。

【0117】

セパレータの材質や形状は特に制限されない。セパレータは正極と負極が物理的に接触しないように分離するものであり、イオン透過性が高く、電気抵抗が低いものであるのが好ましい。セパレータは電解液に対して安定で保液性が優れた材料の中から選択するのが好ましい。具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン为原料とする多孔性シート又は不織布を用いて、上記電解液を含浸させることができる。

【0118】

リチウム二次電池の製造方法の例を挙げると、外缶上に負極を載せ、その上に電解液とセパレータを設け、さらに負極と対向するように正極を載せて、ガスケット、封口板と共にかしめて電池にすることができる。

【0119】

電池の形状は特に制限されず、例えば、シート電極及びセパレータをスパイラル状にしたシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを積層したコインタイプ等にすることができる。

【実施例】

【0120】

次に、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、これらの実施例によってなんら限定されるものではない。

【0121】

[実施例1]

高純度化処理された粒径約 $150\mu\text{m}$ の鱗片状天然黒鉛（灰分 0.05 重量％）を、球形化処理装置（奈良機械製作所製ハイブリダイゼーションシステム）を用いて、回転数 6500rpm で5分間球形化処理し、更に風力式分級機（セイシン企業社製OMC-100）を用いて 45 重量％微粉を除去し、体積基準平均粒径（＝メジアン径） $17\mu\text{m}$ 、タップ密度 1.0g/cm^3 、BET比表面積 $7.5\text{m}^2/\text{g}$ の球形化黒鉛粉末を得た。なお、体積基準平均粒径（＝メジアン径）、タップ密度、BET比表面積の値は、前記記載の手法にて測定した値を用いた。

10

20

30

40

50

【0122】

上記分級した球形化黒鉛粉末を黒鉛坩堝に詰め、直接通電炉を用いて不活性雰囲気下で3000で5時間かけて黒鉛化し、黒鉛粉末（実施例1の負極材料）を得た。

【0123】

得られた実施例1の負極材料の物性を測定したところ、メジアン径 $17\mu\text{m}$ 、 $d_{90}/d_{10} = 2.5$ 、タップ密度 1.0 g/cm^3 、表面官能基量 O/C 値 < 0.001 、BET比表面積 $5.4\text{ m}^2/\text{g}$ 、ラマンR値 0.03 、ラマン半値幅 20.5 cm^{-1} 、円形度 0.94 であった。なお、表面官能基量 O/C 値、ラマンR値、ラマン半値幅、円形度は、前記記載の手法にて測定した値を用いた。

【0124】

また、実施例1の負極材料の結晶性をX線回折法にて測定したところ、 $d_{002} = 0.3354\text{ nm}$ 、 $L_{c004} > 1000$ (100 nm)であった。

【0125】

更に、実施例1の負極材料を用いて、下記の方法に従って電極密度 $1.63 \pm 0.05\text{ g/cm}^3$ の電極を作製し、電極の活物質配向比を求めたところ、 0.05 であった。また、電極形成時のプレス荷重は 60 kg であった。

【0126】

実施例1の負極材料の各物性の評価結果を表1に示す。

また、実施例1の負極材料を用いて、下記の方法に従ってリチウム二次電池を作製し、放電容量、充放電効率、負荷特性の測定を行なった。また、同様にリチウム二次電池を作製し、充電状態で解体して電極の厚みを測定することにより、充電膨張率の測定を行なった。

【0127】

<電極作製方法>

黒鉛材料と、増粘剤としてCMC水溶液と、バインダ樹脂としてSBR水溶液とを、乾燥後の黒鉛材料に対してCMC及びSBRがそれぞれ1重量%になるように混合攪拌してスラリーとし、ドクターブレードを用いて銅箔上にこのスラリーを塗布した。塗布厚さは、乾燥後の電極目付（銅箔除く）が 10 mg/cm^2 になるようにギャップを選択した。

【0128】

この電極を80で乾燥した後、電極密度（銅箔除く）が $1.63 \pm 0.05\text{ g/cm}^3$ になるようにプレスを行なった。また、プレス後の電極から 12 mm の電極を打ち抜き、重量に基づいて下式より負極活物質重量を求めた。

$$(\text{負極活物質重量}) = (\text{電極重量}) - (\text{銅箔重量}) - (\text{バインダ重量})$$

【0129】

<電極形成時のプレス荷重測定方法>

直径 20 cm のロールプレスを用いて、電極密度（銅箔除く）が $1.63 \pm 0.05\text{ g/cm}^3$ になるようにプレスを行った時のプレス荷重（線圧）をロードセルから読み取り、電極形成時のプレス荷重（電極 1 cm 幅当たりの荷重）を求めた。

【0130】

<リチウム二次電池の作製方法>

上記の電極作製方法で作製した電極を110で真空乾燥した後、グローブボックスへ移し、アルゴン雰囲気下で、電解液としてエチレンカーボネート（EC）/ジエチルカーボネート（DEC）= 1/1の混合液を溶媒とした 1 M-LiPF_6 電解液と、セパレータとしてポリエチレンセパレータと、対極としてリチウム金属対極とを用い、コイン電池（リチウム二次電池）を作製した。

【0131】

<放電容量の測定方法>

0.2 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 の一定電圧で電流値が 0.02 mA になるまで充電し、負極中にリチウムをドーブした後、 0.4 mA/cm^2 の電流密度でリチウム対極に対して 1.5 V まで放電を行なう充

10

20

30

40

50

放電サイクルを3サイクル繰り返し、3サイクル目の放電値を放電容量として測定した。

【0132】

<充放電効率の計算方法>

放電容量の測定時に、以下に従って計算した。

充放電効率(%) =

$$\{ \text{初回放電容量 (mAh/g)} / \text{初回充電容量 (mAh/g)} \} \times 100$$

【0133】

<負荷特性の計算方法>

放電容量の測定に続き、同様に充電した後、 6.0 mA/cm^2 の電流密度で放電し、以下に従って計算した。

・2C放電容量 (mAh/g) :

6.0 mA/cm^2 の電流密度で放電した時の放電容量

・0.2C放電容量 (mAh/g) :

0.6 mA/cm^2 の電流密度で放電した時の放電容量

・負荷特性(%) =

$$\{ 2\text{C放電容量 (mAh/g)} / 0.2\text{C放電容量 (mAh/g)} \} \times 100$$

【0134】

<充電膨張率の測定方法>

放電容量の測定において3サイクル充放電後、4サイクル目の充電終止条件を 300 mAh/g の定容量充電で行なった。充電状態のコイン電池をアルゴングローブボックス中で短絡させないように解体し、電極を取り出して、充電時の電極の厚み(銅箔除く)を測定した。電池作製前のプレス電極の厚み(銅箔除く)を基準として、次式に基づいて充電膨張率を求めた。

【0135】

充電膨張率(%) =

$$\{ (\text{充電電極厚み}) - (\text{プレス電極厚み}) \} / (\text{プレス電極厚み}) \times 100$$

【0136】

また、実施例1の負極材料を用いて、下記の方法に従ってリチウム二次電池を作製し、ガス発生量の測定を行なった。

【0137】

<ガス発生量の測定用の電極作製方法>

前記の電極作製方法と同様にドクターブレードを用いて銅箔上にこのスラリーを塗布した。塗布厚さは、乾燥後の電極目付(銅箔除く)が 15 mg/cm^2 になるようにギャップを選択した。

【0138】

この電極を 80°C で乾燥した後、電極密度(銅箔除く)が $1.80 \pm 0.05 \text{ g/cm}^3$ になるようにプレスを行なった。また、プレス後の電極から 12 mm の電極を打ち抜き、その重量に基づいて下式より負極活物質重量を求めた。

$$(\text{負極活物質重量}) = (\text{電極重量}) - (\text{銅箔重量}) - (\text{バインダ重量})$$

【0139】

<ガス発生量の測定用のリチウム二次電池作成方法>

前記のリチウム二次電池の作製方法において、コイン電池の代わりにバルブ付きの一定なセル容積を持つ組立型セルを用いた他は、同様の手順に従ってリチウム二次電池を作製した。

【0140】

<ガス発生量の測定方法>

0.2 mA/cm^2 の電流密度でリチウム対極に対して 0 mV まで充電し、負極中にリチウムをドーブした後、 0.5 mA/cm^2 の電流密度でリチウム対極に対して 1.5 V まで放電を行ない、発生したガス量をガスクロマトグラフィーから求めた。ガスクロマトグラフィーはヘリウムガスをキャリアーに用い、モレキュラーシーブで水素、一酸化炭素

10

20

30

40

50

、メタンガスを分離分析し、プロットカラムQで二酸化炭素、C₂～C₄の飽和、不飽和炭化水素を分離分析しガス発生量（濃度）を求めた。

実施例1の負極材料の各物性の評価結果を表1に示す。

【0141】

[実施例2]

高純度化处理された粒径約150 μ mの鱗片状天然黒鉛（灰分0.03重量%）を、実施例1と同じ球形化处理装置を用い回転数5000rpmで3分間球形化处理し、更に風力式分級機（セイシン企業社製OMC-100）を用いて15重量%微粉を除去し、メジアン径23 μ m、タップ密度1.0g/cm³、BET比表面積6m²/gの球形化黒鉛粉末を得た。なお、メジアン径、タップ密度、BET比表面積の値は、前記記載の手法にて測定した値を用いた。

10

【0142】

上記分級した球形化黒鉛粉末を実施例1と同様に熱処理し、得られた実施例2の負極材料の物性を測定したところ、メジアン径23 μ m、 $d_{90}/d_{10}=2.5$ 、タップ密度1.0g/cm³、表面官能基量O/C値<0.001、BET比表面積4.5m²/g、ラマンR値0.03、ラマン半値幅20.0cm⁻¹、円形度0.93であった。なお、表面官能基量O/C値、ラマンR値、ラマン半値幅、円形度は、前記記載の手法にて測定した値を用いた。

【0143】

また、実施例2の負極材料の結晶性をX線回折法にて測定したところ、 $d_{002}=0.3354$ nm、 $Lc_{004}>1000$ （100nm）であった。

20

【0144】

更に、実施例2の負極材料を用いて、電極の活物質配向比を求めたところ、0.05であった。また、電極形成時のプレス荷重は40kgであった。

また、実施例2の負極材料を用いて、実施例1と同様の手順でリチウム二次電池を作製し、放電容量、充放電効率、負荷特性、充電膨張率、ガス発生量の測定を行なった。

実施例2の負極材料の各物性の評価結果を表1に示す。

【0145】

[実施例3]

高純度化处理された粒径約160 μ mの鱗片状天然黒鉛（灰分0.1重量%）を、実施例1と同じ粉碎機を用い、回転数5000rpmで3分間粉碎し、更に風力式分級機（セイシン企業社製OMC-100）を用いて20重量%微粉を除去し、メジアン径22 μ m、タップ密度0.9g/cm³、BET比表面積5.8m²/gの球形化黒鉛粉末を得た。なお、メジアン径、タップ密度、BET比表面積の値は、前記記載の手法にて測定した値を用いた。

30

【0146】

上記分級した球形化黒鉛粉末を実施例1と同様に熱処理し、得られた実施例3の負極材料の物性を測定したところ、メジアン径22 μ m、 $d_{90}/d_{10}=2.7$ 、タップ密度0.9g/cm³、表面官能基量O/C値<0.001、BET比表面積4.5m²/g、ラマンR値0.03、ラマン半値幅20.3cm⁻¹、円形度0.92であった。なお、表面官能基量O/C値、ラマンR値、ラマン半値幅、円形度は、前記記載の手法にて測定した値を用いた。

40

【0147】

また、実施例3の負極材料の結晶性をX線回折法にて測定したところ、 $d_{002}=0.3354$ nm、 $Lc_{004}>1000$ （100nm）であった。

【0148】

更に、実施例3の負極材料を用いて、電極の活物質配向比を求めたところ、0.03であった。また、電極形成時のプレス荷重は36kgであった。

また、実施例3の負極材料を用いて、実施例1と同様の手順でリチウム二次電池を作製し、放電容量、充放電効率、負荷特性、充電膨張率、ガス発生量の測定を行なった。

50

実施例 3 の負極材料の各物性の評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 4 9 】

[実施例 4]

球形化黒鉛粉末の熱処理温度を 2 0 0 0 とした以外は実施例 1 と同じ処理を行なった。得られた実施例 4 の負極材料の物性を測定したところ、メジアン径 $17 \mu\text{m}$ 、 $d_{90} / d_{10} = 2.5$ 、タップ密度 $1.0 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、表面官能基量 O / C 値 < 0.001 、BET 比表面積 $5.7 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、ラマン R 値 0.04 、ラマン半値幅 21.0 cm^{-1} 、円形度 0.94 であった。なお、メジアン径、タップ密度、BET 比表面積、表面官能基量 O / C 値、ラマン R 値、ラマン半値幅、円形度は、前記記載の手法にて測定した値を用いた。

【 0 1 5 0 】

また、実施例 4 の負極材料の結晶性を X 線回折法にて測定したところ、 $d_{002} = 0.3354 \text{ nm}$ 、 $L_{c004} > 1000$ (100 nm) であった。

【 0 1 5 1 】

更に、実施例 4 の負極材料を用いて、電極の活物質配向比を求めたところ、 0.05 であった。また、電極形成時のプレス荷重は 62 kg であった。更に、実施例 4 の負極材料を用いて、実施例 1 と同様にリチウム二次電池を作製し、放電容量、充放電効率、負荷特性、充電膨張率、ガス発生量の測定を行なった。

実施例 4 の負極材料の各物性の評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 5 2 】

[実施例 5]

実施例 1 で得られた熱処理した球形化黒鉛粉末 50 重量%と、メジアン径 $21 \mu\text{m}$ 、タップ密度 $0.9 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、表面官能基量 O / C 値 0.030 、BET 比表面積 $6.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、ラマン R 値 0.18 、ラマン半値幅 22.0 cm^{-1} 、円形度 0.92 である球形化天然黒鉛粉末 50 重量%とを、回転式混合機を用いて 30 分間混合した。

【 0 1 5 3 】

混合により得られた実施例 5 の負極材料の物性を測定したところ、メジアン径 $19 \mu\text{m}$ 、 $d_{90} / d_{10} = 2.5$ 、タップ密度 $1.0 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、表面官能基量 O / C 値 0.015 、BET 比表面積 $5.7 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、ラマン R 値 0.11 、ラマン半値幅 21.3 cm^{-1} 、円形度 0.94 であった。なお、メジアン径、タップ密度、BET 比表面積、表面官能基量 O / C 値、ラマン R 値、ラマン半値幅、円形度は、前記記載の手法にて測定した値を用いた。

【 0 1 5 4 】

また、実施例 5 の負極材料の結晶性を X 線回折法にて測定したところ、 $d_{002} = 0.3354 \text{ nm}$ 、 $L_{c004} > 1000$ (100 nm) であった。

【 0 1 5 5 】

更に、実施例 5 の負極材料を用いて、電極の活物質配向比を求めたところ、 0.04 であった。また、電極形成時のプレス荷重は 48 kg であった。

更に、実施例 5 の負極材料を用いて、実施例 1 と同様にリチウム二次電池を作製し、放電容量、充放電効率、負荷特性、充電膨張率、ガス発生量の測定を行なった。

実施例 5 の負極材料の各物性の評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 5 6 】

[実施例 6]

実施例 2 の負極材料 40 重量%と、メジアン径 $13 \mu\text{m}$ 、タップ密度 $1.0 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、BET 比表面積 $7.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ である球形化天然黒鉛粉末が石油系軟ピッチを熱処理したものでその全面又は一部が被覆されたものからなる炭素材料 (b) 60 重量%を混合したものを実施例 6 の負極材料とした。

【 0 1 5 7 】

得られた実施例 6 の負極材料の物性を測定したところ、メジアン径 $18 \mu\text{m}$ 、 $d_{90} / d_{10} = 2.6$ 、タップ密度 $1.16 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、表面官能基量 O / C 値 < 0.001 、BET 比表面積 $2.6 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、ラマン R 値 0.09 、ラマン半値幅 21.5 cm^{-1} であった

10

20

30

40

50

。なお、メジアン径、タップ密度、BET比表面積、表面官能基量O/C値、ラマンR値、ラマン半値幅、円形度は、前記記載の手法にて測定した値を用いた。

【0158】

また、実施例6の負極材料の結晶性をX線回折法にて測定したところ、 $d_{002} = 0.3354 \text{ nm}$ 、 $Lc_{004} > 1000 \text{ (100 nm)}$ であった。

【0159】

更に、実施例6の負極材料を用いて、電極の活物質配向比を求めたところ、0.05であった。また、電極形成時のプレス荷重は70 kgであった。

【0160】

更に、実施例6の負極材料を用いて、実施例1と同様にリチウム二次電池を作製し、放電容量、充放電効率、負荷特性、充電膨張率、ガス発生量の測定を行なった。

実施例6の負極材料の各物性の評価結果を表1に示す。

[比較例1]

高純度化処理されたメジアン径 $17 \mu\text{m}$ 、タップ密度 0.5 g/cm^3 、BET比表面積 $6 \text{ m}^2/\text{g}$ の鱗片状天然黒鉛（灰分0.1重量%）を、球形化処理せずにそのまま実施例1と同様に熱処理した。得られた比較例1の負極材料の物性を測定したところ、メジアン径 $17 \mu\text{m}$ 、 $d_{90}/d_{10} = 4.5$ 、タップ密度 0.3 g/cm^3 、表面官能基量O/C値 < 0.001 、BET比表面積 $4.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 、ラマンR値0.04、ラマン半値幅 25.0 cm^{-1} 、円形度0.82であった。なお、メジアン径、タップ密度、BET比表面積、表面官能基量O/C値、ラマンR値、ラマン半値幅、円形度は、前記記載の手法にて測定した値を用いた。

【0161】

また、比較例1の負極材料の結晶性をX線回折法にて測定したところ、 $d_{002} = 0.3354 \text{ nm}$ 、 $Lc_{004} > 1000 \text{ (100 nm)}$ であった。

【0162】

更に、比較例1の負極材料を用いて、電極作製を行なったが、塗工時に不均一な膜となり、且つ、プレス後に銅箔より剥離してしまい電池特性を求めることは不可能であった。

比較例1の負極材料の各物性の評価結果を表1に示す。

【0163】

[比較例2]

高純度化処理されたメジアン径 $20 \mu\text{m}$ 、タップ密度 0.75 g/cm^3 、BET比表面積 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ の天然黒鉛（灰分0.5重量%）を、球形化処理せずにそのまま実施例1と同様に熱処理した。得られた比較例2の負極材料の物性を測定したところ、メジアン径 $20 \mu\text{m}$ 、 $d_{90}/d_{10} = 7.7$ 、タップ密度 0.7 g/cm^3 、表面官能基量O/C値 < 0.001 、BET比表面積 $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 、ラマンR値0.03、ラマン半値幅 20.2 cm^{-1} 、円形度0.86であった。なお、メジアン径、タップ密度、BET比表面積、表面官能基量O/C値、ラマンR値、ラマン半値幅、円形度は、前記記載の手法にて測定した値を用いた。

【0164】

また、比較例2の負極材料の結晶性をX線回折法にて測定したところ、 $d_{002} = 0.3354 \text{ nm}$ 、 $Lc_{004} > 1000 \text{ (100 nm)}$ であった。

【0165】

更に、比較例2の負極材料を用いて、電極の活物質配向比を求めたところ、0.02であった。また、電極形成時のプレス荷重は30 kgであった。

また、比較例2の負極材料を用いて、実施例1と同様の手順にてリチウム二次電池を作製し、放電容量、充放電効率、負荷特性、充電膨張率、ガス発生量の測定を行なった。

比較例2の負極材料の各物性の評価結果を表1に示す。

【0166】

[比較例3]

球形化黒鉛粉末の熱処理温度を 1200 とした以外は、実施例1と同じ処理を行なっ

10

20

30

40

50

た。得られた比較例 3 の負極材料の物性を測定したところ、メジアン径 $1.7 \mu\text{m}$ 、 $d_{90}/d_{10} = 2.5$ 、タップ密度 1.0 g/cm^3 、表面官能基量 O/C 値 < 0.001 、BET 比表面積 $6.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、ラマン R 値 0.14 、ラマン半値幅 22.5 cm^{-1} 、円形度 0.94 であった。なお、メジアン径、タップ密度、BET 比表面積、表面官能基量 O/C 値、ラマン R 値、ラマン半値幅、円形度は、前記記載の手法で測定した値を用いた。

【0167】

また、比較例 3 の負極材料の結晶性を X 線回折法にて測定したところ、 $d_{002} = 0.3354 \text{ nm}$ 、 $Lc_{004} > 1000 \text{ (100 nm)}$ であった。

【0168】

更に、比較例 3 の負極材料を用いて、電極の活物質配向比を求めたところ、 0.05 であった。また、電極形成時のプレス荷重は 58 kg であった。 10

また、比較例 3 の負極材料を用いて、実施例 1 と同様の手順でリチウム二次電池を作製し、放電容量、充放電効率、負荷特性、充電膨張率、ガス発生量の測定を行なった。

比較例 3 の負極材料の各物性の評価結果を表 1 に示す。

【0169】

[比較例 4]

球形化黒鉛粉末の熱処理を行なわない以外は、実施例 1 と同じ処理を行なった。得られた比較例 4 の負極材料の物性を測定したところ、メジアン径 $1.7 \mu\text{m}$ 、 $d_{90}/d_{10} = 2.5$ 、タップ密度 1.0 g/cm^3 、表面官能基量 O/C 値 0.032 、BET 比表面積 $7.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、ラマン R 値 0.27 、ラマン半値幅 23.5 cm^{-1} 、円形度 0.94 であった。なお、メジアン径、タップ密度、BET 比表面積、表面官能基量 O/C 値、ラマン R 値、ラマン半値幅、円形度は、前記記載の手法にて測定した値を用いた。 20

【0170】

また、比較例 4 の負極材料の結晶性を X 線回折法にて測定したところ、 $d_{002} = 0.3354 \text{ nm}$ 、 $Lc_{004} > 1000 \text{ (100 nm)}$ であった。

【0171】

更に、比較例 4 の負極材料を用いて、電極の活物質配向比を求めたところ、 0.05 であった。また、電極形成時のプレス荷重は 56 kg であった。

更に、比較例 4 の負極材料を用いて、実施例 1 と同様の手順でリチウム二次電池を作製し、放電容量、充放電効率、負荷特性、充電膨張率、ガス発生量の測定を行なった。 30

比較例 4 の負極材料の各物性の評価結果を表 1 に示す。

【0172】

[比較例 5]

鱗片状天然黒鉛を球形化処理した黒鉛粉末の代わりに、球状の人造黒鉛（メソカーボンマイクロビーズ）を、実施例 1 と同様に熱処理した。得られた比較例 5 の負極材料の物性を測定したところ、メジアン径 $1.7 \mu\text{m}$ 、 $d_{90}/d_{10} = 3.5$ 、タップ密度 1.45 g/cm^3 、表面官能基量 O/C 値 0.002 、BET 比表面積 $1.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 、ラマン R 値 0.25 、ラマン半値幅 24.5 cm^{-1} 、円形度 0.96 であった。なお、メジアン径、タップ密度、BET 比表面積、表面官能基量 O/C 値、ラマン R 値、ラマン半値幅、円形度は、前記記載の手法にて測定した値を用いた。 40

【0173】

また、比較例 5 の負極材料の結晶性を X 線回折法にて測定したところ、 $d_{002} = 0.3360 \text{ nm}$ 、 $Lc_{004} = 690 \text{ nm}$ であった。

【0174】

更に、比較例 5 の負極材料を用いて、電極の活物質配向比を求めたところ、 0.12 であった。また、電極形成時のプレス荷重は 400 kg であった。

また、比較例 5 の負極材料を用いて、実施例 1 と同様にリチウム二次電池を作製し、放電容量、充放電効率、負荷特性、充電膨張率、ガス発生量の測定を行なった。

比較例 5 の負極材料の各物性の評価結果を表 1 に示す。

【0175】

【比較例 6】

実施例 1 で得られた熱処理した球形化黒鉛粉末にオゾンガスによる酸化処理を施し、比較例 6 の負極材料とした。得られた比較例 6 の負極材料の物性を測定したところ、メジアン径 $17\ \mu\text{m}$ 、 $d_{90}/d_{10} = 2.5$ 、タップ密度 $1.0\ \text{g}/\text{cm}^3$ 、表面官能基量 O/C 値 0.045 、BET 比表面積 $5.5\ \text{m}^2/\text{g}$ 、ラマン R 値 0.03 、ラマン半値幅 $20.6\ \text{cm}^{-1}$ 、円形度 0.94 であった。

なお、メジアン径、タップ密度、BET 比表面積、表面官能基量 O/C 値、ラマン R 値、ラマン半値幅、円形度は、前記記載の手法にて測定した値を用いた。

【0176】

また、比較例 6 の負極材料の結晶性を X 線回折法にて測定したところ、 $d_{002} = 0.3354\ \text{nm}$ 、 $L_{c004} > 1000\ (\text{nm})$ であった。

【0177】

更に、比較例 6 の負極材料を用いて、電極の活物質配向比を求めたところ、 0.05 であった。また、電極形成時のプレス荷重は $58\ \text{kg}$ であった。

また、比較例 6 の負極材料を用いて、実施例 1 と同様の手順でリチウム二次電池を作製し、放電容量、充放電効率、負荷特性、充電膨張率、ガス発生量の測定を行なった。

【0178】

比較例 6 の負極材料の各物性の評価結果を表 1 に示す。

【表 1】

表 1

	負極材料の物性						負極材料の評価					
	タップ 密度 (g/cm^3)	BET 比表面積 (m^2/g)	ラマン R 値	ラマン 半値幅 (cm^{-1})	表面 官能基量 O/C 値	体積基準 平均粒径 (μm)	プレス 荷重 (kg)	放電容量 (mAh/g)	充放電 効率 (%)	負荷特性 (%)	充電 膨張率 (%)	ガス 発生量 (ppm)
実施例 1	1.0	5.4	0.03	20.5	<0.001	17	60	360	91	85	34	5300
実施例 2	1.0	4.5	0.03	20.0	<0.001	23	40	361	93	85	36	5200
実施例 3	0.9	4.5	0.03	20.3	<0.001	22	36	360	93	82	40	5200
実施例 4	1.0	5.7	0.04	21.0	<0.001	17	62	364	91	85	34	5600
実施例 5	1.0	5.7	0.11	21.3	0.015	19	48	361	91	83	37	5200
実施例 6	1.16	2.6	0.09	21.5	<0.001	18	70	360	92	86	40	6800
比較例 1	0.3	4.7	0.04	25.0	<0.001	17	電極形成時に剥離して測定できず*					
比較例 2	0.7	4.0	0.03	22.9	<0.001	20	50	362	92	65	48	5100
比較例 3	1.0	6.5	0.14	22.5	<0.001	17	58	362	90	85	34	6300
比較例 4	1.0	7.5	0.27	23.5	0.032	17	56	359	88	81	36	7000
比較例 5	1.4	1.1	0.12	24.5	0.002	17	400	329	90	88	23	5600
比較例 6	1.0	5.5	0.03	20.6	0.045	17	58	361	91	85	34	6500

(注：実施例 5 及び実施例 6 の負極材料の物性値は、混合後の負極材料の値である。)

【0179】

表 1 の結果をみると、比較例 1 の負極材料では、表面官能基量 O/C 値、BET 比表面積、ラマン R 値は本発明の規定範囲に含まれるが、タップ密度が本発明の規定範囲を大きく下回っており、その結果、電極塗工時に不均一な膜となり、プレス時に銅箔から剥離してしまい、電池特性を求めることはできなかった。

【0180】

比較例 2 の負極材料では、表面官能基量 O/C 値、BET 比表面積、ラマン R 値は本発明の規定範囲に含まれるが、タップ密度が本発明の規定範囲を下回っており、その結果、負荷特性が低く、充電膨張率も大きい。

【0181】

比較例 3 の負極材料では、タップ密度、表面官能基量 O/C 値、BET 比表面積は本発明の規定範囲に含まれるが、熱処理温度が低いためにラマン R 値が本発明の規定範囲を上回っており、その結果、ガス発生量が多い。

【0182】

比較例 4 の負極材料では、タップ密度のみ本発明の規定範囲に含まれるが、熱処理をしていないために表面官能基量 O / C 値、B E T 比表面積、ラマン R 値が本発明の規定範囲を上回っており、その結果、充放電効率が低く、ガス発生量が多く、且つ、負荷特性も低くなっている。

【 0 1 8 3 】

比較例 5 の負極材料では、人造黒鉛を熱処理しているため、表面官能基量 O / C 値のみ本発明の規定範囲に含まれるが、タップ密度、B E T 比表面積、ラマン R 値の要項が本発明の規定範囲を外れており、その結果、電極形成時のプレス荷重が大きく、放電容量も小さい。

【 0 1 8 4 】

比較例 6 の負極材料では、タップ密度、B E T 比表面積、ラマン R 値が本発明の規定範囲に含まれるが、表面官能基量 O / C 値が本発明の規定範囲を上回っており、その結果、ガス発生量が多い。

【 0 1 8 5 】

これらに対して、実施例 1 ~ 4 の負極材料では、タップ密度、ラマン R 値、表面官能基量 O / C 値、及び B E T 比表面積の全てが本発明の規定範囲を満たしている。そして、これらの負極材料を用いると電極形成時のプレス荷重が小さく、作製した電池は高い放電容量を示しており、充放電効率と負荷特性も高く、電極の充電膨張率とガス発生量も低く抑えられている。

【 0 1 8 6 】

また、実施例 5 及び実施例 6 の負極材料では、本発明の規定範囲を満たしている黒鉛粉末を、規定した範囲量含有しているため、電極形成時のプレス荷重が小さく、作製した電池は高い放電容量を示しており、充放電効率と負荷特性も高く、電極の充電膨張率とガス発生量も低く抑えられている。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 8 7 】

本発明のリチウム二次電池用負極材料によれば、高い電極密度で使用した場合でも、電極形成時のプレス荷重が小さく、放電容量が高く、充放電効率が高く、負荷特性に優れ、電池充電時の膨張が抑制され、ガス発生量が少ない等、各種の電池性能にバランス良く優れたリチウム二次電池を実現することができるため、リチウム二次電池が用いられる電子機器等の各種の分野において好適に利用できる。

【 0 1 8 8 】

また、本発明のリチウム二次電池用負極材料の製造方法によれば、上記のリチウム二次電池用負極材料を安定して効率的且つ安価に製造できるため、リチウム二次電池の工業生産分野においてその価値は大きい。

10

20

30

フロントページの続き

(72)発明者 鎌田 富行

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

審査官 青木 千歌子

(56)参考文献 特開2004-214192(JP,A)

特開2005-353345(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/62