

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-110968

(P2009-110968A)

(43) 公開日 平成21年5月21日(2009.5.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1M 4/58 (2006.01)	HO 1M 4/58 1 O 3	4 G 1 4 6
HO 1M 4/02 (2006.01)	HO 1M 4/02 1 O 4	5 H O 5 O
HO 1M 4/36 (2006.01)	HO 1M 4/36 D	
HO 1M 4/62 (2006.01)	HO 1M 4/62 Z	
CO 1B 31/04 (2006.01)	CO 1B 31/04 1 O 1 B	

審査請求 有 請求項の数 11 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2008-324564 (P2008-324564)
 (22) 出願日 平成20年12月19日 (2008.12.19)
 (62) 分割の表示 特願2002-297734 (P2002-297734)
 の分割
 原出願日 平成14年10月10日 (2002.10.10)

(71) 出願人 591067794
 J F E ケミカル株式会社
 東京都台東区蔵前二丁目17番4号
 (74) 代理人 100080159
 弁理士 渡辺 望稔
 (74) 代理人 100090217
 弁理士 三和 晴子
 (72) 発明者 江口 邦彦
 東京都台東区蔵前二丁目17番4号 J F
 E ケミカル株式会社内
 (72) 発明者 羽多野 仁美
 東京都中央区日本橋二丁目1番10号 J
 F E テクノリサーチ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 黒鉛質粒子、リチウムイオン二次電池、そのための負極材料および負極

(57) 【要約】

【課題】放電容量が高く、初期充放電効率も高い上、溶媒依存性がなく、特に水系結合剤を用いて負極を作製しても高速充電できるリチウムイオン二次電池、そのための負極材料、負極および黒鉛質粒子の提供。

【解決手段】メソフェーズ小球体の黒鉛化物であって、X線回折におけるC軸方向の格子面間隔 d_{002} が0.337nm未満であり、かつメカノケミカル処理により、波長514.5nmのアルゴンレーザー光を用いたラマンスペクトルにおいて、 $1570 \sim 1630 \text{ cm}^{-1}$ の領域に存在するピークの強度を I_G とし、 $1350 \sim 1370 \text{ cm}^{-1}$ の領域に存在するピークの強度を I_D とするときの I_D / I_G 比が0.4超2以下の範囲にある黒鉛質粒子。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

メソフェーズ小球体の黒鉛化物であって、X線回折におけるC軸方向の格子面間隔 d_{002} が 0.337 nm 未満であり、かつメカノケミカル処理により、波長 514.5 nm のアルゴンレーザー光を用いたラマンスペクトルにおいて、 $1570\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ の領域に存在するピークの強度を I_G とし、 $1350\sim 1370\text{ cm}^{-1}$ の領域に存在するピークの強度を I_D とするときの I_D / I_G 比が 0.4 超 2 以下の範囲にある黒鉛質粒子。

【請求項 2】

体積換算の平均粒子径が $3\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ であり、比表面積が $1\sim 20\text{ m}^2 / \text{g}$ である請求項 1 に記載の黒鉛質粒子。

10

【請求項 3】

親水性表面を有する請求項 1 または 2 に記載の黒鉛質粒子。

【請求項 4】

請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の黒鉛質粒子を含むリチウムイオン二次電池用負極材料。

【請求項 5】

前記黒鉛質粒子と他の黒鉛質材料との混合物を含む、請求項 4 に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料。

【請求項 6】

前記黒鉛質粒子と前記他の黒鉛質材料との、形状および/または平均粒径が互いに異なる、請求項 5 に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料。

20

【請求項 7】

前記黒鉛質粒子に、または前記黒鉛質粒子と前記他の黒鉛質材料との混合物に、水系結合剤を加えた負極合剤を用いて形成した、請求項 4～6 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用負極材料。

【請求項 8】

請求項 1～3 のいずれかに記載の黒鉛質粒子に、または当該黒鉛質粒子と他の黒鉛質材料との混合物に、結合剤を加えたリチウムイオン二次電池用負極合剤。

【請求項 9】

前記結合剤が水系結合剤である、請求項 8 に記載のリチウムイオン二次電池用負極合剤。

30

【請求項 10】

請求項 4～7 のいずれかに記載の負極材料を用いたリチウムイオン二次電池用負極。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の負極を用いたリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、放電容量が高く、初期充放電効率も高い上、特に水系結合剤を用いて負極を作製しても高速充電できるリチウムイオン二次電池、該リチウムイオン二次電池を構成する負極、負極材料および黒鉛質粒子に関する。

40

【背景技術】

【0002】

近年、電子機器の小型化あるいは高性能化に伴い、電池の高エネルギー密度化に対する要望はますます高まっている。このような状況のなか、エネルギー密度が高く、高電圧化が可能な電池として、リチウムイオン二次電池が注目されている。リチウムイオン二次電池は、負極および正極および非水電解質を主たる電池構成要素とし、負極および正極はそれぞれリチウムイオンの担持体からなり、充放電過程における非水溶媒の出入は層間で行われる。

負極は、負極材料と、負極材料同士および負極材料と集電材とを結着させるための結合

50

剤（バインダー樹脂）との負極合剤ペーストを調製し、次いでこのペーストを銅箔などの集電体上に塗布し、プレスして作製される。

上記リチウムイオンの担持体である負極材料には、通常、炭素材が使用されるが、この炭素材のうちでも、充放電特性に優れ、高い放電容量と電位平坦性を示す黒鉛（たとえば特許文献1参照）が主流となっている。

【0003】

黒鉛材料としては、天然黒鉛、コークスの高温焼成体などの人造黒鉛粒子、ピッチ系炭素繊維またはメソフェーズ炭素繊維などの黒鉛化物、さらにはタール、ピッチを原料としたメソフェーズピッチを熱処理して得られるメソフェーズ系黒鉛質粒子などが知られている。

上記メソフェーズ系黒鉛質粒子としては、具体的にピッチ類の熱溶融温度を350～500に保持した時に生成する炭素質メソフェーズ粒体を、炭素化し、次いで2500～2900で黒鉛化して得られる黒鉛質粒体が知られている（たとえば特許文献2参照）。該特許文献2には、上記黒鉛質粒体の平均粒径が25 μ mであり、X線回折におけるC軸方向の格子面間隔 d_{002} が0.3365～0.3390nmであり、かつアルゴンレーザー・ラマン分光における1580 cm^{-1} のピーク強度に対する1360 cm^{-1} のピーク強度の比が0.2ないし0.4の範囲にあることが開示されている。

【0004】

【特許文献1】特公昭62-23433号公報

【特許文献2】特開平5-290833号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上記リチウムイオン二次電池の負極材料に使用される黒鉛材料のうちでも、放電容量が高い反面、リン（鱗）片形状に起因して負極を形成した際に配向しやすく、サイクル特性およびレート特性（急速充放電特性）が低下するという課題がある天然黒鉛に対し、メソフェーズピッチを熱処理して得られる黒鉛化物、特にピッチ中に生成したメソフェーズ小球体の黒鉛化物は、球状あるいは球状に近い形状を有し、負極形成時にランダムに積層することから、良好なサイクル特性およびレート特性を有する。

【0006】

しかしながらメソフェーズ小球体の黒鉛化物（以下、黒鉛質粒子と称することもある）は、負極を形成する際の結合剤の形態によって性能を十分に引き出せない場合がある。たとえば分散溶媒が有機溶媒であれば、負極材料の性能を十分に発揮することができるが、水系溶媒の場合には、充電速度などの電池特性が低下することがあり、溶媒依存性の問題がある。本願発明者の検討によれば、たとえば上記特許文献2に開示される黒鉛質粒子などの公知のメソフェーズ小球体の黒鉛化物を負極材料に用い、水系結合剤を使用して負極を作製した場合においても、レート特性が低下するなどの問題を有する。

近年、環境面、安全面などの観点から、水系溶媒すなわち水系結合剤の使用が望まれている状況に鑑み、水系結合剤を使用する場合であっても、黒鉛質粒子に負極材料としての性能を十分に発揮せしめる方法の出現が望まれている。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、上記のような状況に鑑みて、放電容量が高く、初期充放電効率も高い上、溶媒依存性がなく、特に水系結合剤を用いて負極を作製しても高速充電できるリチウムイオン二次電池を得ることができるメソフェーズ小球体の黒鉛化物（黒鉛質粒子）、および該黒鉛質粒子を含むリチウムイオン二次電池負極材料、負極およびリチウムイオン二次電池を提供することを目的としている。

具体的に、本発明では、メソフェーズ小球体の黒鉛化物であって、X線回折におけるC軸方向の格子面間隔 d_{002} が0.337nm未満であり、かつメカノケミカル処理により、波長514.5nmのアルゴンレーザー光を用いたラマンスペクトルにおいて、157

10

20

30

40

50

0 ~ 1630 cm^{-1} の領域に存在するピークの強度を I_G とし、1350 ~ 1370 cm^{-1} の領域に存在するピークの強度を I_D とするときの I_D / I_G 比が 0.4 超 2 以下の範囲にある黒鉛質粒子を提供する。

【0008】

メソフェーズ小球体の黒鉛化物において、上記格子面間隔 d_{002} が 0.337 nm 未満であるとともに、上記 I_D / I_G 比で示されるラマン分析値が 0.4 超である表面特性を有する黒鉛質粒子は知られていない。このような表面特性を有する本発明の黒鉛質粒子は、上記格子面間隔 d_{002} 値を有するメソフェーズ小球体の黒鉛化物の表面を、メカノケミカル処理などにより調整することにより得られる。

【0009】

本発明の黒鉛質粒子は、体積換算の平均粒子径が 3 ~ 50 μm であり、比表面積が 1 ~ 20 m^2 / g であることが好ましい。

本発明の黒鉛質粒子は親水性表面を有し、濡れ性が改善されており、水系結合剤とも均質に混合することが容易である。

【0010】

上記黒鉛質粒子は、リチウムイオン二次電池の負極材料として有用である。具体的には、略球状の形状を有するため、負極形成時に他材料と攪拌混合しやすく、プレスしてもつぶれにくいだけでなく、配向性がなく負極形成時にランダムに積層して、良好なサイクル特性およびレート特性を奏する上に、溶媒依存性もない。特に上記のようにC軸方向の格子面間隔 d_{002} が 0.337 nm 未満と短く、一方 I_D / I_G 比が 0.4 超であれば、黒鉛質粒子がマクロ構造的には高結晶性（高黒鉛化度）であると同時に、最表面には乱れがあることを意味する。本発明の黒鉛質粒子は、上記 I_D / I_G 比が 0.4 以下である従来の黒鉛質粒子に比して最表面の乱れが大きいといえる。

このように I_D / I_G 比が 0.4 を超える黒鉛質粒子は、親水性基が表面に現われるなどして濡れ性などの表面改質されており、メソフェーズ小球体の黒鉛化物の利点を保有したまま、溶媒依存性が小さいという効果を奏する。

【0011】

また I_D / I_G 比が 0.4 を超える黒鉛質粒子は、 I_D / I_G 比の上昇に伴い、初回充電時の電解液の分解反応が抑えられ、初期充放電効率が高くなり、さらにレート特性（急速充放電特性）も高くなるという効果を奏する。この現象は、粉碎されたメソフェーズ小球体の黒鉛質粒子において特に顕著に現れる。これらの効果は、有機溶媒系負極ペーストから電池を作製した場合においても発現しており、表面に現れた親水性の作用以外に、最表面の結晶性の乱れに由来しているものと考えられる。

【0012】

本発明では、上記黒鉛質粒子を含むリチウムイオン二次電池用負極材料、さらに該負極材料を用いたリチウムイオン二次電池用負極および該負極を用いたリチウムイオン二次電池も提供される。

【発明の効果】

【0013】

本発明の黒鉛質粒子は、高結晶性であるが、最表面には乱れがあり、濡れ性などの表面特性が改善されており、負極の結合剤として水系、有機溶剤系のいずれを使用した場合においても高い急速充電効率を有し、放電容量、初期充放電効率についても高い値を維持することができる。そのため、本発明のリチウムイオン二次電池は、近年の電池の高エネルギー密度化に対する要望を満たし、搭載する機器の小型化および高性能化に有効である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、本発明をより具体的に説明する。まず本発明に係る黒鉛質粒子について説明する。

< 黒鉛質粒子 >

本発明に係る黒鉛質粒子は、メソフェーズ小球体の黒鉛化物である。黒鉛質粒子の形状

10

20

30

40

50

は、球状あるいは球状に近い形状、粒状、粉碎による不定形の粒子であってもよいが、球状あるいは球状に近い形状であることが望ましい。

黒鉛質粒子の体積換算による平均粒子径は、 $3 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましい。このような平均粒子径であれば、リチウムイオン二次電池の負極材料と使用した時に、不可逆容量の増大や電池の安全性の低下を招くことなく、また負極の密着性のよいリチウムイオン二次電池を得ることができる。なお平均粒子径が $3 \mu\text{m}$ より小さいと、上記不可逆容量の増大や電池の安全性の低下を招くことがあり、 $50 \mu\text{m}$ より大きいと負極の密着性が低下する傾向にある。

上記平均粒子径は、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ が特に好ましい。

また黒鉛質粒子の真比重は 2.2 以上が好ましい。

10

【0015】

また黒鉛質粒子の比表面積は、大きすぎると電池の不可逆容量の増大や安全性の低下を招くため、窒素ガス吸着BET比表面積で $20 \text{m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $5 \text{m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましい。また水系結合剤を使用した場合に優れた電池特性を得るために、 $1 \text{m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。

【0016】

本発明において、上記黒鉛質粒子のX線回折におけるC軸方向の格子面間隔 d_{002} は 0.337nm 未満であり、好ましくは 0.3365nm 未満である。このように格子面間隔 d_{002} の短い黒鉛質粒子は、高結晶性（高黒鉛化度）であって、リチウムイオン二次電池の負極材料と使用した時に放電容量の高いリチウムイオン二次電池を得ることができる。

20

ここで、格子面間隔 d_{002} は、X線としてCuK α 線を用い、高純度シリコンを標準物質とするX線回折法〔大谷杉郎、炭素繊維、p.733-742（1986）近代編集社〕によって測定された値を意味する。

【0017】

また上記黒鉛質粒子は、特定のラマン分析値を有する。具体的には、波長 514.5nm のアルゴンレーザー光を用いたラマンスペクトルにおいて、 $1570 \sim 1630 \text{cm}^{-1}$ の領域に存在するピークの強度を I_G とし、 $1350 \sim 1370 \text{cm}^{-1}$ の領域に存在するピークの強度を I_D とするときの I_D/I_G 比が 0.4 超 2 以下の範囲にある。

なおここでのピーク強度は、ピーク高さによる強度を意味する。

30

ラマン散乱光の分析において、このような I_D/I_G 比を有する黒鉛質粒子は、最表面が改質されており、表面に親水性基が表面に現われるなどして、表面親水性を示す。このためリチウムイオン二次電池の負極材料として使用時の溶媒依存性がなく、またたとえば負極の結合剤として水系結合剤を使用した場合にも、レート特性が低下しないという効果を奏する。なお上記 I_D/I_G 比が 0.4 以下では、負極の結合剤として水系結合剤を使用した場合に、高速充電性が低下することがある。一方、 I_D/I_G 比が 2 を超えると、放電容量が低下する傾向にある。

本発明の黒鉛質粒子は、上記 I_D/I_G 比は、 $0.45 \sim 1$ の範囲にあることが特に好ましい。

【0018】

40

上記のような表面特性を有する本発明の黒鉛質粒子は、メソフェーズ小球体の黒鉛化物に、表面調整処理を加えることにより得ることができ、たとえばメソフェーズ小球体の黒鉛化により得られる格子面間隔 d_{002} が 0.337nm 未満の高結晶化（黒鉛化）黒鉛質粒子に、メカノケミカル処理などの表面調整処理を加え、上記 I_D/I_G 比とすることにより得られる。

【0019】

メソフェーズ小球体の黒鉛化物は、一般に高温熱処理した場合に黒鉛化が促進される易黒鉛化性炭素材料から製造される。易黒鉛化性炭素材料の原料としては、石油系または石炭系のタール類、ピッチ類を熱処理したものが挙げられる。たとえばコールタールを $350 \sim 500$ に加熱してメソフェーズ小球体を生成させ、次いでメソフェーズ小球体をピ

50

ッチマトリックスから有機溶剤（ベンゼン、トルエン、キノリン、タール中油、タール重油、洗浄油など）を用いて分離精製した後、分離されたメソフェーズ小球体を非酸化性雰囲気下300以上で一次焼成し、最終的に非酸化性雰囲気下2000を超える高温で熱処理することによってメソフェーズ小球体の黒鉛化物を得ることができる。特に非酸化性雰囲気下での最終的な高温熱処理は、好ましくは2500以上、より好ましくは2800以上で行う。この熱処理は、黒鉛質粒子の昇華、分解等を避けるため、通常、上限温度は約3300とする。

【0020】

メソフェーズ小球体の黒鉛化処理では、実質的に黒鉛化前の形状が保持されるので、たとえばメソフェーズピッチの熱処理各工程前後において、メソフェーズ小球体を所定の形状に調整することにより、上記所望形状の黒鉛質粒子にすることができる。また黒鉛質粒子の形状付与には、公知の粉碎方法、加工方法を適宜採用することもできる。

上記のように2000を超える温度でのメソフェーズ小球体の黒鉛化では、格子面間隔 d_{002} が0.337nm未満の黒鉛質粒子が得られるが、この黒鉛質粒子の I_D/I_G 比は、通常0.35以下である。本発明では、黒鉛質粒子に表面改質処理を施して、上記 I_D/I_G 比を増大させる。この表面改質処理方法として、以下にメカノケミカル処理方法を例示する。

【0021】

本発明では、メカノケミカル処理を硬質微粒子の共存下に行うことができる。該硬質微粒子としては、黒鉛質粒子の平均粒径よりも小さい平均粒径を有し、かつ硬いものであれば、どのようなものでも特に制限なく使用可能である。硬質微粒子が凝集物である場合には、一次粒子の粒子径が黒鉛質粒子よりも小さいものであればよい。硬質微粒子の形態および平均粒子径に規定はないが、1nm程度以上であれば黒鉛質粒子の表面改質効果を得ることができる。また黒鉛質粒子間の接触を妨げず、充放電特性に悪影響を及ぼさないように100nm程度を上限とすることが望ましい。

【0022】

硬質微粒子は、導電性あるいは充放電に寄与するものであってもよく、寄与しないものであってもよい。

具体的には、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属硼化物、金属炭化物などが例示される。

これらのうちでも、親水性を有する硬質微粒子が望ましく、特に、気相法によって製造された無水シリカ（以下単に気相シリカと称すこともある）、酸化チタン、アルミナなどの金属酸化物微粒子が好適に用いられる。これら親水性硬質微粒子を用いることにより、黒鉛質粒子へのメカノケミカル処理による親水性付与に、さらに親水性を付与することができる。

【0023】

黒鉛質粒子のメカノケミカル処理時には、上記のような硬質微粒子を、通常、黒鉛質粒子に対し、0.01~10質量%程度の量で必要に応じて用いることができる。またメカノケミカル処理時に使用された硬質微粒子は、最終的に得られる負極材料中に必ずしも残存させる必要はないが、黒鉛質粒子に対し、0.01~5質量%程度、好ましくは0.01~0.5質量%程度の量で埋設、一体化されていることが望ましい。

また、上記硬質微粒子は、予め黒鉛質粒子とドライブレンドしてメカノケミカル処理に供してもよく、黒鉛質粒子のメカノケミカル処理中に添加してもよい。

【0024】

本発明において、メカノケミカル処理とは、黒鉛質粒子に圧縮力と剪断力を同時にかける処理をいう。ここでかかる剪断力や圧縮力は通常一般の攪拌よりも大きい。これら機械的応力は、黒鉛質粒子の表面にかけられることが好ましく、本質的に黒鉛質粒子の粒子骨格は破壊しないことが望ましい。黒鉛質粒子の粒子骨格が破壊されると、不可逆容量の増大を招く傾向がある。具体的に、メカノケミカル処理の付与による黒鉛質粒子の平均粒子径の低下率を20%以下に抑えることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0025】

メカノケミカル処理は、被処理物に圧縮力と剪断力とを同時にかけることができる装置であればよく、装置構造は特に限定されない。

このような装置として、たとえば加圧ニーダー、二本ロールなどの混練機、回転ボールミル、ハイブリダイゼーションシステム（（株）奈良機械製作所製）、メカノマイクロス（（株）奈良機械製作所製）、メカノフュージョンシステム（ホソカワミクロン（株）製）などを使用することができる。

【0026】

上記のうちでも回転速度差を利用して剪断および圧縮力を同時に付与する装置が好ましく用いられ、具体的にはたとえば回転するドラム（回転ローター）と、該ドラムと回転速度の異なる内部部材（インナーピース）と、被処理物の循環機構（たとえば循環用ブレード）とを有する装置（たとえば図3(a)～(b)に模式的機構を示すホソカワミクロン（株）製メカノフュージョンシステム）を用い、回転ドラムと内部部材との間に供給された被処理物に遠心力を付与しながら、内部部材により回転ドラムとの速度差に起因する圧縮力と剪断力とを同時に繰返し付与することによりメカノケミカル処理することができる。

また固定ドラム（ステーター）と、高速回転する回転ローターの間に被処理物を通すことで固定ドラムと回転ローターとの速度差に起因する圧縮力と剪断力とを被処理物に付与する装置を用いてもよい（たとえば図2に模式的機構を示す（株）奈良機械製作所製ハイブリダイゼーションシステム）。

【0027】

上記のようなメカノケミカル処理条件は、使用する装置によっても異なり一概にはいえないが、処理による黒鉛質粒子の平均粒子径の低下率を20%以下に抑えるように設定することが好ましい。

たとえば回転ドラムと内部部材を備えた装置を用いる場合には、回転ドラムと内部部材との周速度差：5～50m/秒、両者間の距離1～100mm、処理時間3分～90分の条件下で行なうことが好ましい。

また固定ドラム/高速回転ローターを備える装置の場合には、固定ドラムと回転ローターとの周速度差10～100m/秒、処理時間30秒～10分の条件下で行なうことが好ましい。

【0028】

黒鉛質粒子のメカノケミカル処理前、処理中、処理後のいずれかにおいて、本発明の効果を損なわない範囲において、公知の導電性材料、イオン伝導性材料、界面活性剤、高分子化合物などの各種添加材を添加することができる。

【0029】

上記メカノケミカル処理により、黒鉛質粒子の表面に親水性が付与され、また硬質微粒子を共存させる処理系では、親水性に加え、表面が微細に粗面化され、表面改質された黒鉛質粒子が得られる。前述したようにこれらの表面改質効果が得られる機構は、必ずしも明確ではないが、メカノケミカル処理による圧縮下での剪断処理により、黒鉛質粒子表面が研磨されるためであると考えられる。特に硬質微粒子共存下でのメカノケミカル処理では、黒鉛質粒子表面の研磨効果が高くなるとともに、硬質微粒子が黒鉛質粒子表面近傍に埋設され、一体化することも本発明の効果を助長するものと考えられる。

黒鉛質粒子表面への親水性付与を確認する手段としては、黒鉛質粒子と水との接触角測定、あるいは黒鉛質粒子への水の浸透速度、浸透量測定などによって評価することができる。

【0030】

上記により格子面間隔 d_{002} が0.337未満であり、かつ I_D / I_G 比が0.4超2.0以下とした本発明の黒鉛質粒子を、リチウムイオン二次電池用負極材料として用いたとき、高い放電容量を維持しつつ、不可逆容量を低減する効果を奏する（高い充放電効率を得る）ことができる。特に、負極は、後述するように黒鉛質粒子（負極用炭素材料）と、結合剤とから調製された負極合剤ペーストから作製されるが、このペースト調製時の結

10

20

30

40

50

合剤溶媒が水系（水溶性および／または水分散性結合剤）であっても、有機溶媒系の場合と同等の充放電特性を得ることができる。このため本発明では、上記黒鉛質粒子の用途として、リチウムイオン二次電池用負極材料が提供される。

【0031】

この黒鉛質粒子からなる負極材料を用い、水系結合剤と集電体とから作製した負極を含むリチウムイオン二次電池が、優れた充放電特性を発現するのは、表面親水化、粗面化などにより表面改質された黒鉛質粒子が、水系結合剤と強固に密着し、充放電を繰り返しても黒鉛質粒子どうし、さらに黒鉛質粒子と水系結合剤と集電体とが強固に接触していること、さらに結合剤が均一に薄膜化して黒鉛質粒子間に介在して、導電性、イオン伝導性、電解液浸透性を阻害することがない点に起因するものと考えられる。

10

【0032】

本発明に係る負極材料は、その特徴を活かして負極材料以外の用途に転用することもできるが、特に上記したリチウムイオン二次電池の負極用材料として好適であり、したがって本発明では、さらにこの負極材料を用いたリチウムイオン二次電池負極、さらにはリチウムイオン二次電池が提供される。

【0033】

<リチウムイオン二次電池>

リチウムイオン二次電池は、通常、負極、正極および非水電解質を主たる電池構成要素とし、正・負極はそれぞれリチウムイオンの担持体からなり、充放電過程における非水溶媒の出入は層間で行われる。

20

本質的に、充電時にはリチウムイオンが負極中にドーブされ、放電時には負極から脱ドーブする電池機構である。

本発明のリチウムイオン二次電池は、負極材料として上記黒鉛質粒子を用いること以外は特に限定されず、他の電池構成要素については一般的なリチウムイオン二次電池の要素に準じる。リチウムイオン二次電池は、通常、負極、正極および非水電解質を主たる電池構成要素とする。

【0034】

<負極>

上記負極材料（黒鉛質粒子）から負極の形成は、通常の成形方法に準じて行うことができるが、黒鉛質粒子の性能を十分に引き出し、かつ粉末に対する賦型性が高く、化学的、電気化学的に安定な負極を得ることができる方法であれば何ら制限されない。

30

【0035】

本発明では、負極材料として、上記特定の格子面間隔 d_{002} 値（0.337 nm未満）と I_D / I_G 比（0.4超2以下）とを満たす本発明の黒鉛質粒子（以下、親水化黒鉛質粒子または第1成分と称することもある）に、従来公知の黒鉛質材料（以下、他の黒鉛質材料または第2成分と称することもある）を添加して使用することもできる。以下、負極材料の黒鉛質粒子とは、他の黒鉛質材料を併用する場合も含む意味で用いられる。

他の黒鉛質材料を併用する場合には、形状および／または平均粒子径が互いに異なる親水化黒鉛質粒子と他の黒鉛質材料とを組み合わせることが好ましい。負極材料として、親水化黒鉛質粒子と、これとは異なる形状および／または平均粒子径の他の黒鉛質材料とを組み合わせることで、急速充電効率が向上するためである。

40

【0036】

具体的に例示すれば、球状の親水化黒鉛質粒子と、リン片状および／または繊維状の他の黒鉛質材料との組み合わせ、リン片状の親水化黒鉛質粒子と、球状および／または繊維状の他の黒鉛質材料との組み合わせなどである。また互いに球状同士である場合には、たとえば平均粒子径30 μm 程度の親水化黒鉛質粒子には、平均粒子径10 μm 程度の他の黒鉛質材料を組み合わせるなどである。

【0037】

他の黒鉛質材料は特に限定されないが、具体的にはメカノケミカル処理原料として例示した黒鉛質粒子などが挙げられ、たとえば石炭系のタール、ピッチを加熱して得られるメ

50

ソフェーズ焼成炭素（バルクメソフェーズ）、メソフェーズ小球体、コークス類（生コークス、グリーンコークス、ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークスなど）を2500以上で熱処理（黒鉛質化）したもの、あるいは石油系タール、ピッチを熱処理（黒鉛質化）したものが例示される。なお上記熱処理とは、メソフェーズピッチ（バルクメソフェーズ、メソフェーズ小球体）を、炭素化させる工程、黒鉛質化させる工程などの加熱工程のすべて含む。

【0038】

また他の黒鉛質材料として、人造黒鉛、天然黒鉛なども例示することができる。他の黒鉛質材料は、上記例示した黒鉛質材料の組み合わせであってもよい。

さらに本発明の目的を損なわない範囲であれば、他の炭素材料（非晶質ハードカーボンなどを含む）、有機物、金属化合物との混合物、造粒物、被覆物、積層物であってもよい。また液相、気相、固相における各種化学的処理、熱処理、酸化処理などを施したものであってもよい。

【0039】

他の黒鉛質材料の添加量は、他の黒鉛質材料の形状、平均粒子径や親水化黒鉛質粒子の形状、平均粒子径などによっても異なるが、他の黒鉛質材料と親水化黒鉛質粒子の合計量に対して、0.5～90質量％程度、好ましくは60質量％、より好ましくは30質量％程度の上限で添加すれば、急速充電効率をより優れたものとすることができる。

たとえば親水化黒鉛質粒子が平均粒径20～30 μm のメソフェーズ小球体黒鉛化物の場合には、他の黒鉛質材料として、5～40質量％のリン片状（平面部の寸法：3～15 μm ）の天然黒鉛および/または人造黒鉛を他の黒鉛質材料として用いる。

【0040】

負極作製時には、黒鉛質粒子に結合剤を加えた負極合剤を用いることができる。結合剤としては、電解質に対して化学的安定性、電気化学的安定性を有するものを用いるのが望ましく、例えばポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素系樹脂、ポリエチレン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、スチレンブタジエンラバーなどが用いられる。これらを併用することもできる。

【0041】

なお本発明では、負極材料に上記本発明の黒鉛質粒子を用いることにより、有機溶媒に溶解または分散する有機溶媒系結合剤はもちろんのこと、水溶性および/または水分散性の水系結合剤を用いても優れた充放電特性を発現する負極を得ることができる。

上記のうちでも、本発明の目的を達成し、効果を最大限に活かす上で、カルボキシメチルセルロース（水溶性）、ポリビニルアルコール（水溶性）、スチレンブタジエンラバー（水分散性）などの水系結合剤を用いることが特に好ましい。

結合剤は、通常、負極合剤全量中0.5～20質量％程度の量で用いるのが好ましい。

【0042】

具体的には、たとえば黒鉛質粒子を分級等によって適当な粒径に調整し、結合剤と混合することによって負極合剤を調製し、この負極合剤を、通常、集電体の片面もしくは両面に塗布することで負極合剤層を形成することができる。

この際には通常溶媒を用いることができ、負極合剤を溶媒中に分散させ、ペースト状とした後、集電体に塗布、乾燥すれば、負極合剤層が均一かつ強固に集電体に接着される。

より具体的には、たとえば黒鉛質粒子と、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂粉末とを、イソプロピルアルコール等の溶媒中で混合・混練した後、塗布することができる。また黒鉛質粒子と、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系樹脂粉末あるいはカルボキシメチルセルロース、スチレンブタジエンラバー等を、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、水、アルコール等の溶媒と混合してスラリーとした後、塗布することができる。

なかでも、前記したように溶媒乾燥除去における安全面、環境面への影響を配慮し、水あるいはアルコール等を溶媒として、カルボキシメチルセルロース、スチレンブタジエン

10

20

30

40

50

ラバー等を溶解、分散させてなる水系スラリーを用いることが望ましい。

ペーストは、公知の攪拌機、混合機、混練機、ニーダー等を用いて攪拌することにより調製することができる。

【0043】

黒鉛質粒子と結合剤の混合物を集電体に塗布する際の塗布厚は10～200 μm とするのが適当である。

また黒鉛質粒子と、ポリエチレン、ポリビニルアルコールなどの樹脂粉末とを乾式混合し、金型内でホットプレス成型することもできる。

負極合剤層を形成した後、プレス加圧等の圧着を行うと、負極合剤層と集電体との接着強度をさらに高めることができる。

【0044】

負極に用いる集電体の形状としては、特に限定されないが、箔状、あるいはメッシュ、エキスパンドメタル等の網状のもの等が用いられる。集電材としては、例えば銅、ステンレス、ニッケル等を挙げることができる。集電体の厚みは、箔状の場合、5～20 μm 程度が好適である。

【0045】

<正極>

正極の材料(正極活物質)としては、充分量のリチウムをドープ/脱ドープし得るものを選択するのが好ましい。そのような正極活物質としては、リチウム含有遷移金属酸化物、遷移金属カルコゲン化物、バナジウム酸化物(V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 V_2O_4 、 V_3O_8 など)およびそのLi化合物などのリチウム含有化合物、一般式 $\text{M}_x\text{M}'_y\text{O}_z$ (式中Xは0<X<4、Yは0<Y<1の範囲の数値であり、Mは遷移金属などの金属を表す)で表されるシェブレ相化合物、活性炭、活性炭素繊維などを用いることができる。

上記リチウム含有遷移金属酸化物は、リチウムと遷移金属との複合酸化物であり、リチウムと2種類以上の遷移金属を固溶したものであってもよい。リチウム含有遷移金属酸化物は、具体的には、 $\text{LiM}(1)_{1-x}\text{M}(2)_x\text{O}_2$ (式中Xは0<X<1の範囲の数値であり、M(1)、M(2)は少なくとも一種の遷移金属元素からなる。)あるいは $\text{LiM}(1)_{2-y}\text{M}(2)_y\text{O}_4$ (式中Yは0<Y<1の範囲の数値であり、M(1)、M(2)は少なくとも一種の遷移金属元素からなる。)で示される。

上記において、Mで示される遷移金属元素としては、Co、Ni、Mn、Cr、Ti、V、Fe、Zn、Al、In、Snなどが挙げられ、好ましくはCo、Fe、Mn、Ti、Cr、V、Alが挙げられる。

【0046】

リチウム含有遷移金属酸化物としては、より具体的に、 LiCoO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ (MはNiを除く上記遷移金属元素、好ましくはCo、Fe、Mn、Ti、Cr、V、Alから選ばれる少なくとも一種、0.05<x<1.10、0.5<y<1.0である。)で示されるリチウム複合酸化物、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 などが挙げられる。

【0047】

上記のようなリチウム含有遷移金属酸化物は、たとえば、Li、遷移金属の酸化物または塩類を出発原料とし、これら出発原料を組成に応じて混合し、酸素存在雰囲気下600～1000の温度範囲で焼成することにより得ることができる。なお出発原料は酸化物または塩類に限定されず、水酸化物等からも合成可能である。

本発明では、正極活物質は、上記化合物を単独で使用しても2種類以上併用してもよい。たとえば正極中には、炭酸リチウム等の炭素塩を添加することもできる。

【0048】

このような正極材料によって正極を形成するには、例えば正極材料と結合剤および電極に導電性を付与するための導電剤よりなる正極合剤を集電体の両面に塗布することで正極合剤層を形成する。結合剤としては、負極で例示したものがいずれも使用可能である。導電剤としては例えば黒鉛質粒子が用いられる。

10

20

30

40

50

【0049】

集電体の形状は特に限定されず、箔状、あるいはメッシュ、エキスパンドメタル等の網状等のものが用いられる。たとえば集電体としては、アルミニウム、ステンレス、ニッケル等を挙げることができる。その厚さとしては、10～40 μ mのものが好適である。

また正極の場合も負極と同様に、正極合剤を溶剤中に分散させることでペースト状にし、このペースト状の正極合剤を集電体に塗布、乾燥することによって正極合剤層を形成しても良く、正極合剤層を形成した後、さらにプレス加圧等の圧着を行っても構わない。これにより正極合剤層が均一且つ強固に集電体に接着される。

【0050】

以上のような負極および正極を形成するに際しては、従来公知の導電剤や結着剤などの各種添加剤を適宜に使用することができる。

10

【0051】

<電解質>

本発明に用いられる電解質としては通常の水電解液に使用されている電解質塩を用いることができ、たとえばLiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiClO₄、LiB(C₆H₅)、LiCl、LiBr、LiCF₃SO₃、LiCH₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₃、LiN(CF₃CH₂OSO₂)₂、LiN(CF₃CF₂OSO₂)₂、LiN(HCF₂CF₂CH₂OSO₂)₂、LiN((CF₃)₂CHOSO₂)₂、LiB[C₆H₃(CF₃)₂]₄、LiAlCl₄、LiSiF₆などのリチウム塩などを用いることができる。特に、LiPF₆、LiBF₄が酸化安定性の点から好ましく用いられる。

20

電解液中の電解質塩濃度は、0.1～5モル/リットルが好ましく、0.5～3.0モル/リットルがより好ましい。

【0052】

上記水電解質は、液系の水電解液としてもよいし、固体電解質あるいはゲル電解質等、高分子電解質としてもよい。前者の場合、水電解質電池は、いわゆるリチウムイオン電池として構成され、後者の場合、水電解質電池は、高分子固体電解質電池、高分子ゲル電解質電池等の高分子電解質電池として構成される。

【0053】

液系の水電解質液とする場合には、溶媒として、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1,1-または1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、 γ -ブチロラクトン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、アニソール、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、クロロニトリル、プロピオニトリル、ホウ酸トリメチル、ケイ酸テトラメチル、ニトロメタン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、酢酸エチル、トリメチルオルトホルメート、ニトロベンゼン、塩化ベンゾイル、臭化ベンゾイル、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、3-メチル-2-オキサゾリドン、エチレングリコール、ジメチルスルファイト等の非プロトン性有機溶媒を用いることができる。

30

【0054】

水電解質を高分子固体電解質、高分子ゲル電解質等の高分子電解質とする場合には、可塑剤(水電解液)でゲル化されたマトリクス高分子を含むが、このマトリクス高分子としては、ポリエチレンオキサイドやその架橋体等のエーテル系高分子、ポリメタクリレート系、ポリアクリレート系、ポリビニリデンフルオライドやビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体等のフッ素系高分子等を単独、もしくは混合して用いることができる。

40

これらの中で、酸化還元安定性の観点等から、ポリビニリデンフルオライドやビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体等のフッ素系高分子を用いることが望ましい。

【0055】

50

これら高分子固体電解質、高分子ゲル電解質に含有される可塑剤を構成する電解質塩や非水溶媒としては、前述のものがいずれも使用可能である。ゲル電解質の場合、可塑剤である非水電解液中の電解質塩濃度は、0.1～5モル/リットルが好ましく、0.5～2.0モル/リットルがより好ましい。

このような固体電解質の作製方法としては特に制限はないが、例えば、マトリックスを形成する高分子化合物、リチウム塩および溶媒を混合し、加熱して溶融する方法、適当な混合用の有機溶剤に高分子化合物、リチウム塩および溶媒を溶解させた後、混合用の有機溶剤を蒸発させる方法、並びにモノマー、リチウム塩および溶媒を混合し、それに紫外線、電子線または分子線などを照射してポリマーを形成させる方法等を挙げることができる。

また、前記固体電解質中の溶媒の添加割合は、10～90質量%が好ましく、さらに好ましくは、30～80質量%である。上記10～90質量%であると、導電率が高く、かつ機械的強度が高く、フィルム化しやすい。

【0056】

本発明のリチウムイオン二次電池においては、セパレーターを使用することもできる。

セパレーターとしては、特に限定されるものではないが、例えば織布、不織布、合成樹脂製微多孔膜等が挙げられる。特に合成樹脂製微多孔膜が好適に用いられるが、その中でもポリオレフィン系微多孔膜が、厚さ、膜強度、膜抵抗の面で好適である。具体的には、ポリエチレンおよびポリプロピレン製微多孔膜、またはこれらを複合した微多孔膜等である。

【0057】

本発明のリチウムイオン二次電池においては、初期充放電効率が高いことから、ゲル電解質を用いることも可能である。

ゲル電解質二次電池は、黒鉛質粒子を含有する負極と、正極およびゲル電解質を、例えば負極、ゲル電解質、正極の順で積層し、電池外装材内に収容することで構成される。なお、これに加えてさらに負極と正極の外側にゲル電解質を配するようにしても良い。このような黒鉛質粒子を負極に用いるゲル電解質二次電池では、ゲル電解質にプロピレンカーボネートが含有され、また黒鉛質粒子粉末としてインピーダンスを十分に低くできる程度に小粒径のものを用いた場合でも、不可逆容量が小さく抑えられる。したがって、大きな放電容量が得られるとともに高い初期充放電効率を得られる。

【0058】

さらに、本発明に係るリチウムイオン二次電池の構造は任意であり、その形状、形態について特に限定されるものではなく、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等の中から任意に選択することができる。より安全性の高い密閉型非水電解液電池を得るためには、過充電等の異常時に電池内圧上昇を感知して電流を遮断させる手段を備えたものであることが望ましい。高分子固体電解質電池や高分子ゲル電解質電池の場合には、ラミネートフィルムに封入した構造とすることもできる。

【実施例】

【0059】

次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。また以下の実施例および比較例では、黒鉛質粒子を、図1に示すような構成の評価用のボタン型二次電池を作製して評価したが、実電池は、本発明の概念に基づき、公知の方法に準じて作製することができる。

【0060】

なお以下の実施例および比較例において、粒子の物性は以下により測定した。

平均粒子径はレーザー回折式粒度分布計により測定した。

格子面間隔はX線回折により求めた。

比表面積は窒素ガス吸着によるBET比表面積である。

硬さは、黒鉛質粒子を円筒状容器(内径20mm)に5g充填し、200回タンピングした後、円筒状容器の内径を有する鋼鉄製丸棒を試料充填面上部から押込み、定速で圧縮

10

20

30

40

50

試験を行い、検出荷重の変曲点（粒子の破壊に基づき、検出荷重が低下した点）における荷重を相対値で表した。すなわち後述する実施例 1 で用いた黒鉛質粒子の変曲点荷重を 1 とし、各黒鉛質粒子および硬質微粒子の変曲点荷重の相対値を示した。

黒鉛質粒子のラマン分析は、日本分光社製 NR - 1800 により、波長 514.5 nm のアルゴンレーザー光を用いて行った。

【0061】

〔実施例 1〕

(1) 負極材料の調製

コールタールピッチを熱処理してなるメソフェーズ小球体（川崎製鉄（株）製、平均粒子径：25 μm）を 3000 で黒鉛化し、メソフェーズ小球体の黒鉛質粒子を得た。この黒鉛質粒子は球状を呈しており、格子面間隔 d_{002} が 0.3362 nm、真比重が 2.228（密度 2.228 g/cm³）であった。また比表面積は 0.45 m²/g であった。硬さの相対値は 1 である。

10

【0062】

次いで、この黒鉛質粒子に、図 2 に示すような概略構造の処理装置（（株）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、以下の条件でメカノケミカル処理を加えた。

すなわち回転ローターの周速 40 m/秒で処理時間 6 分の条件下で処理することにより、該装置内に投入された黒鉛質粒子を分散しながら主として衝撃力、分子間相互作用を含めた圧縮力、摩擦力、剪断力等の機械的作用を繰り返し付与した。

20

上記メカノケミカル処理後の黒鉛質粒子は球状を呈しており、平均粒子径は 24 μm であった。ラマン分析値（ I_D / I_G 比）は、0.47 であった。

【0063】

(2) 負極合剤ペーストの調製

上記で得られたメカノケミカル処理後の黒鉛質粒子を負極材料として、水系溶媒および有機溶媒系の負極合剤ペーストをそれぞれ調製した。

<水系負極合剤ペーストの調製>

負極材料 97 質量%と、結合剤としてカルボキシメチルセルロース 1 質量%、スチレンブタジエンラバー 2 質量%とを水を溶媒として混合し、ホモキサーを用いて 500 rpm で 5 分間攪拌し、水系負極合剤ペーストを調製した。

30

<有機溶媒系負極合剤ペーストの調製>

負極材料 90 質量%と、結合剤としてポリフッ化ビニリデン 10 質量%とを、N-メチルピロリドン溶媒として混合し、ホモキサーを用いて 500 rpm で 5 分間攪拌し、有機溶媒系負極合剤ペーストを調製した。

【0064】

(3) 作用電極（負極）の作製

上記負極合剤ペーストを、銅箔（集電体 7b）上に均一な厚さで塗布し、さらに真空中で 90 で溶剤を揮発させて乾燥した。次に、この銅箔上に塗布された負極合剤をローラプレスによって加圧し、さらに直径 15.5 mm の円形状に打ち抜くことで、集電体に密着した負極合剤層からなる作用電極（負極）2 を作製した。

40

【0065】

(4) 対極の作製

対極 4 は、リチウム金属箔を、ニッケルネットに押付け、直径 15.5 mm の円形状に打ち抜いて、ニッケルネットからなる集電体（7a）と、該集電体に密着したリチウム金属箔からなる対極 4 を作製した。

【0066】

(5) 電解質

エチレンカーボネート 33 mol%、メチルエチルカーボネート 67 mol% の割合で混合してなる溶媒に、LiPF₆ を 1 mol/dm³ となる濃度で溶解させ、非水電解液を調製した。得られた非水電解液をポリプロピレン多孔質体に含浸させ、電解質液が含浸された

50

セパレータ 5 を作製した。

【 0 0 6 7 】

(6) 評価電池の作製

評価電池として図 1 に示すボタン型二次電池を作製した。

外装カップ 1 と外装缶 3 とは、その周縁部において絶縁ガスケット 6 を介してかしめられた密閉構造を有し、その内部に、外装缶 3 の内面から順に、ニッケルネットからなる集電体 7 a、リチウム箔よりなる円盤状の対極 4、電解質溶液が含浸されたセパレータ 5、負極合剤からなる円盤状の作用電極 (負極) 2 および銅箔からなる集電体 7 b が積層された電池系である。

【 0 0 6 8 】

評価電池は、電解質溶液を含浸させたセパレータ 5 を、集電体 7 b に密着した作用電極 2 と、集電体 7 a に密着した対極 4 との間に挟んで積層した後、作用電極 2 を外装カップ 1 内に、対極 4 を外装缶 3 内に収容して、外装カップ 1 と外装缶 3 とを合わせ、外装カップ 1 と外装缶 3 との周縁部を絶縁ガスケット 6 を介してかしめ密閉して作製した。

この評価電池は、実電池において負極用活物質として使用可能な黒鉛質粒子を含有する作用電極 (負極) 2 と、リチウム金属箔からなる対極 4 とから構成される電池である。

以上のようにして作製された評価電池について、25 の温度下で下記のような充放電試験を行った。

【 0 0 6 9 】

(7) 充放電試験

< 初期放電効率 >

0.9 mA の電流値で回路電圧が 0 mV に達するまで定電流充電を行い、回路電圧が 0 mV に達した時点で定電圧充電に切り替え、さらに電流値が 20 μA になるまで充電を続けた後、120 分休止した。

次に 0.9 mA の電流値で、回路電圧が 1.5 V に達するまで定電流放電を行った。このとき第 1 サイクルにおける通電量から充電容量と放電容量を求め、次式から初期放電効率を計算した。

初期充放電効率 (%) = (放電容量 / 充電容量) × 100

なおこの試験では、リチウムイオンを黒鉛質粒子中にドーブする過程を充電、黒鉛質粒子から脱ドーブする過程を放電とした。

【 0 0 7 0 】

< 急速充電効率 >

上記に引き続き、第 2 サイクルにて高速充電を行なった。

電流値を 5 倍の 4.5 mA として、回路電圧が 0 mV に達するまで定電流充電を行い、充電容量を求め、次式から急速充電効率を計算した。

【 0 0 7 1 】

【 数 1 】

(第 2 サイクルにおける定電流充電容量)

急速充電効率 (%) = $\frac{\text{(第 2 サイクルにおける定電流充電容量)}}{\text{(第 1 サイクルにおける放電容量)}} \times 100$

(第 1 サイクルにおける放電容量)

【 0 0 7 2 】

(8) 負極材料の親水性評価

得られた負極材料の親水性を次のように評価した。改質された黒鉛質粒子 15 g を、底部が金網およびろ紙からなる円筒容器に充填し、160 回タッピングした後、該容器の底部を水面に接触させ、水の浸透量の経時変化を測定した。

【 0 0 7 3 】

上記で測定された黒鉛質粒子 1 g 当たりの放電容量 (mA h / g) と初期充放電効率 (%)、急速充電効率 (%) の値を表 1 に示す。また親水性の評価結果を図 4 に示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 4 】

〔 実施例 2 〕

実施例 1 の (1) 工程を、以下のような気相シリカ (無水シリカ) の共存下で行い、負極材料を調製した以外は、実施例 1 と同様に行った。

すなわち実施例 1 の (1) 工程と同じメソフェーズ小球体の黒鉛質粒子 1 0 0 質量部と、無水シリカ (日本アエロジル (株) 製 AEROSIL 3 0 0 、平均粒子径 7 n m 、硬さ相対値 4 . 2) を 0 . 2 質量部とを混合し、処理時間を 2 分間とした以外は、実施例 1 と同様にしてメカノケミカル処理を加えた。

メカノケミカル処理後の黒鉛質粒子は球状を呈しており、平均粒子径は 2 3 μ m であった。ラマン分析値 (I_D / I_G 比) は、0 . 5 7 であった。

この負極材料について、実施例 1 と同様に評価した電池特性を表 1 に、負極材料の親水性を図 4 に示す。

【 0 0 7 5 】

〔 実施例 3 〕

実施例 1 において、(1) 負極材料調製の際、メカノケミカル処理を行う装置を、図 3 (a) ~ (b) に示すような概略構造の処理装置 (ホソカワミクロン (株) 製メカノフュージョンシステム) に代え、以下の条件でメカノケミカル処理した以外は、実施例 1 と同様に行った。

すなわち、黒鉛質粒子を、回転ドラムの周速 2 0 m / 秒、処理時間 6 0 分間、回転ドラムと内部部材との距離 5 m m の条件下で、圧縮力、剪断力を繰返し付与し、メカノケミカル処理した。メカノケミカル処理後の黒鉛質粒子は球状を呈しており、平均粒子径は 2 5 μ m であった。

ラマン分析値 (I_D / I_G 比) は、0 . 4 5 であった。

次いで負極合剤ペースト、負極、リチウムイオン二次電池を作製した。

この負極材料について、実施例 1 と同様に評価した電池特性を表 1 に、負極材料の親水性を図 4 に示す。

【 0 0 7 6 】

〔 実施例 4 〕

実施例 3 において、メカノケミカル処理を酸化チタンの共存下で行い、処理時間を 1 0 分間として負極材料を調製した以外は、実施例 3 と同様にして、負極材料を調製した。すなわち実施例 3 と同じメソフェーズ小球体の黒鉛質粒子 1 0 0 質量部と、酸化チタン (日本アエロジル (株) 製 P 2 5 、平均粒子径 2 1 n m 、硬さ相対値 4 . 6) を 0 . 5 質量部とを混合し、実施例 3 と同じメカノケミカル処理装置を用い、処理時間 1 0 分間とした以外は実施例 3 と同様の条件でメカノケミカル処理を加えた。メカノケミカル処理後の黒鉛質粒子は球状を呈しており、平均粒子径は 2 4 μ m であった。

ラマン分析値 (I_D / I_G 比) は、0 . 6 3 であった。

次いで負極合剤ペースト、負極、リチウムイオン二次電池を作製した。

この負極材料について、実施例 1 と同様に評価した電池特性を表 1 に、負極材料の親水性を図 4 に示す。

【 0 0 7 7 】

表 1 の実施例 1 ~ 4 に示されるように、作用電極 (実電池の負極に相当) に本発明の負極材料を用いたリチウムイオン二次電池は、有機溶媒系負極合剤ペーストを用いて作製された負極だけでなく、水系負極合剤ペーストを用いて作製された負極であっても、高いレベルの放電容量を有し、かつ高い初期充放電効率 (すなわち小さな不可逆容量) とともに高い急速充電効率を有することが確認された。また図 4 (実施例 1 ~ 4) に示されるように、本発明の負極材料は高度に親水化されていることが確認された。

【 0 0 7 8 】

〔 比較例 1 〕

実施例 1 の黒鉛質粒子 (ラマン分析値 I_D / I_G 比 = 0 . 2 0) を、メカノケミカル処理を行わずにそのまま負極材料として用いた以外は、実施例 1 と同様にして負極合剤を調

10

20

30

40

50

製し、負極およびリチウムイオン二次電池を作製した。この負極材料の親水性を図 4 に示す。電池特性の結果を表 1 に示す。

図 4 に示されるように、負極材料はほとんど親水性を示さない。

また表 1 に示されるように、メカノケミカル処理を施さない黒鉛質粒子を負極材料として用いたリチウムイオン二次電池では、有機溶媒系負極合剤ペーストから作製したものは、実施例 1 と同等に高い放電容量、初期充放電効率、急速充電効率を示すが、水系負極合剤ペーストから作製したものは、急速充電効率が低いことがわかる。

【0079】

〔比較例 2〕

実施例 2 における黒鉛質粒子と無水シリカとの混合物を、ヘンシェルミキサー（三井鉱山（株）製）を用い、攪拌回転数 700 rpm で 30 分間混合し、メカノケミカル処理を加えなかった以外は、実施例 2 と同様にして負極材料を調製した。

攪拌混合後の黒鉛質粒子のラマン分析値（ I_D / I_G 比）は、0.21 であった。

上記で得られた負極材料を用いた以外は、実施例 1 と同様にして負極合剤ペーストを調製し、さらに負極およびリチウムイオン二次電池を作製した。電池特性を表 1 に示す。

表 1 に示されるように、無水シリカ共存下で混合しても、メカノケミカル処理を施さない黒鉛質粒子を負極材料として用いたリチウムイオン二次電池は、水系負極合剤ペーストから作製した場合は、急速充電効率が低いことがわかる。

【0080】

〔実施例 5〕

実施例 4 において、黒鉛質粒子として、メソフェーズ小球体を予め粉碎してから 3000 で黒鉛化してなるメソフェーズ小球体粉碎物の黒鉛質粒子（平均粒子径 $17 \mu\text{m}$ ）を用いた以外は、実施例 4 と同様にしてメカノケミカル処理を行った。

メカノケミカル処理前の黒鉛質粒子は、球状と不定形が混在した形状からなり、格子面間隔 d_{002} が 0.3362 nm 、真比重が 2.228 、比表面積が $0.95 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。硬さの相対値は 0.9 であった。

メカノケミカル処理後の黒鉛質粒子は、球状と不定形が混在した形状からなり、平均粒子径は $17 \mu\text{m}$ と変化しなかった。比表面積は $3.45 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、ラマン分析値（ I_D / I_G ）は、0.75 であった。

実施例 4 と同様にして負極合剤ペーストを調製し、さらに負極およびリチウムイオン二次電池を作製した。実施例 4 と同様に評価した電池特性を表 1 に示す。

【0081】

〔比較例 3〕

実施例 5 において、メカノケミカル処理を行わなかった以外は、実施例 5 と同様にして負極材料を調製した。

実施例 5 と同様にして負極合剤ペーストを調製し、さらに負極およびリチウムイオン二次電池を作製した。実施例 5 と同様に評価した電池特性を表 1 に示す。

【0082】

表 1 に示されるように、ラマン分析値（ I_D / I_G ）の低い比較例 3 の黒鉛質粒子を負極材料としたリチウムイオン二次電池では、水系負極合剤ペーストから作製した場合に、急速充放電効率が低い。これに対し、メカノケミカル処理によってラマン分析値（ I_D / I_G ）を高めた実施例 5 では、水系負極合剤ペーストから作製した場合の急速充放電効率が各段に向上した。また、初期充放電効率も改善されている。さらに有機溶媒系負極合剤ペーストを用いて作製された場合においても、急速充電効率および初期充放電効率の改善効果が認められる。

【0083】

〔実施例 6 ~ 11〕

実施例 1 ~ 4 のいずれかの方法で製造した親水化黒鉛質粒子（第 1 成分）と、表 2 に示す他の黒鉛質粒子（第 2 成分）との混合物をリチウムイオン二次電池用負極材料として用い、実施例 1 と同様にして負極合剤ペーストを調製し、さらに負極およびリチウムイオン

10

20

30

40

50

二次電池を作製した。実施例 1 と同様の評価を行なった。結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 4 】

〔 比較例 4 〕

実施例 1 のメカノケミカル処理前のメソフェーズ小球体黒鉛化粒子と、天然黒鉛（エスイーシー社製 SNO-10）との混合物をリチウムイオン二次電池用負極材料として用い、実施例 1 と同様にして負極合剤ペーストを調製し、さらに負極およびリチウムイオン二次電池を作製した。実施例 1 と同様の評価を行なった。結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 5 】

【 表 1 】

表 1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	実施例5	比較例3
黒鉛質粒子	種類	メソフェーズ小球体の黒鉛化物							
	X線回折 d_{002} (nm)	0.3362							
	比表面積 (m^2/g)	1.45	1.95	1.1	2.35	0.45	1.05	3.45	0.95
	平均粒径 (μm)	24	23	25	24	25	25	17	17
	I_D/I_G	0.47	0.57	0.45	0.63	0.20	0.21	0.75	0.23
水系負極合剤ペースト	放電容量 (mAh/g)	332	332	333	333	333	332	335	332
	初期充放電効率(%)	93	93	94	94	94	94	94	90
	急速充電効率(%)	43	47	45	48	15	17	54	32
有機溶媒系負極合剤ペースト	放電容量 (mAh/g)	332	333	333	333	333	332	334	332
	初期充放電効率(%)	93	94	94	95	94	94	92	89
	急速充電効率(%)	42	46	47	47	45	45	51	47

10

20

30

【 0 0 8 6 】

【表 2】

表 2

		実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例4
第1成分	黒鉛質粒子の実施例番号	実施例1		実施例2		実施例3	実施例4	比較例1
	平均粒径 (μm)	24		23		25	24	25
	I_D/I_G	0.47		0.57		0.45	0.63	0.2
	比表面積 (m^2/g)	1.45		1.95		1.10	2.35	0.45
第2成分	リン片状天然黒鉛品番	SNO-10			SNO-5	BF10A		SNO-10
	I_D/I_G	0.04			0.05	0.03		0.04
	比表面積 (m^2/g)	8.16			13.5	6.31		8.16
第2成分の含有率(%)		10	20	20	25	25	25	25
水系負極合剤ペースト	放電容量 (mAh/g)	337	339	340	341	342	340	337
	初期充放電効率(%)	93	93	93	93	94	94	92
	急速充電効率(%)	47	48	52	52	50	53	32
有機溶媒系負極合剤ペースト	放電容量 (mAh/g)	337	340	340	341	342	340	337
	初期充放電効率(%)	92	92	92	92	93	93	92
	急速充電効率(%)	41	40	42	44	47	47	40

10

20

30

【図面の簡単な説明】

【0087】

【図1】黒鉛質粒子の特性を評価するための評価電池を示す断面図である。

【図2】実施例で用いたメカノケミカル処理装置の構造の概略説明図である。

【図3】(a)~(b)は、実施例で用いた他のメカノケミカル処理装置の構造の概略説明図である。

【図4】実施例および比較例で得られた黒鉛質粒子の親水性を示す図である。

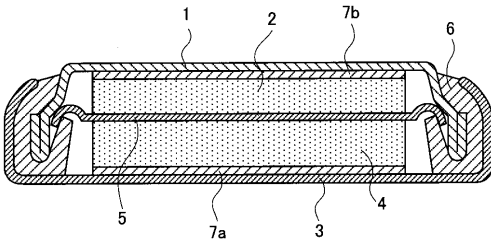
【符号の説明】

【0088】

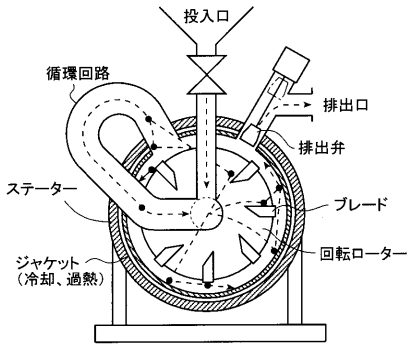
- 1 外装カップ
- 2 作用電極
- 3 外装缶
- 4 対極
- 5 電解質溶液含浸セパレータ
- 6 絶縁ガスカート
- 7 a , 7 b 集電体

40

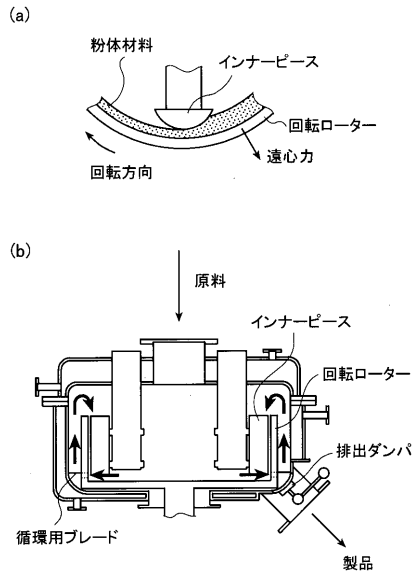
【 図 1 】



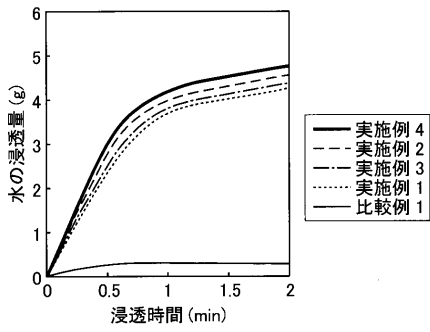
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 井尻 真樹子

東京都台東区蔵前二丁目17番4号 JFEケミカル株式会社内

(72)発明者 田島 洋一

東京都台東区蔵前二丁目17番4号 JFEケミカル株式会社内

(72)発明者 高木 嘉則

東京都台東区蔵前二丁目17番4号 JFEケミカル株式会社内

Fターム(参考) 4G146 AA02 AB01 AB02 AC02A AC02B AC07A AC07B AC12A AC12B AC16A

AC16B AC19B AC22B AD25 BA22 BA23 BC36B DA07

5H050 AA02 AA08 BA17 CA02 CA08 CA09 CA11 CB08 CB29 DA03

EA23 EA24 EA28 FA17 HA05 HA07 HA13