

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5318921号  
(P5318921)

(45) 発行日 平成25年10月16日(2013.10.16)

(24) 登録日 平成25年7月19日(2013.7.19)

(51) Int.Cl. F I  
**HO 1 M 4/587 (2010.01)** HO 1 M 4/587  
**HO 1 M 4/36 (2006.01)** HO 1 M 4/36 C  
 HO 1 M 4/36 D

請求項の数 3 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2011-161193 (P2011-161193)	(73) 特許権者	000228338
(22) 出願日	平成23年7月22日(2011.7.22)		日本カーボン株式会社
(62) 分割の表示	特願2006-197043 (P2006-197043) の分割		東京都中央区八丁堀2丁目6番1号
原出願日	平成18年7月19日(2006.7.19)	(74) 代理人	100108327 弁理士 石井 良和
(65) 公開番号	特開2011-233541 (P2011-233541A)	(72) 発明者	河井 隆伸 滋賀県近江八幡市中村町12-24
(43) 公開日	平成23年11月17日(2011.11.17)	(72) 発明者	本川 健一 滋賀県近江八幡市桜宮町210-1
審査請求日	平成23年8月12日(2011.8.12)	(72) 発明者	松本 隼人 滋賀県近江八幡市鷹飼町南四丁目2-2
		審査官	市川 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用黒鉛粒子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

鱗片状天然黒鉛を球状に賦形した母材100重量部にカーボンブラック2~50重量部、及びピッチを混合して天然黒鉛粒子を含浸・被覆して900~1500で焼成し、表面に微小突起を形成したリチウムイオン二次電池用黒鉛粒子(A)。

【請求項2】

請求項1において、得られた黒鉛を更に高温で焼成して黒鉛化した表面に微小突起が形成してあるリチウムイオン二次電池用黒鉛粒子(B)。

【請求項3】

請求項1の黒鉛粒子(A)と請求項2の黒鉛粒子(B)の混合物からなるリチウムイオン二次電池用黒鉛粒子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ノートブック型パソコン、携帯電話等に使用するリチウムイオン二次電池用のカーボン系負極活物質に関し、高容量で容量ロスが少なく、充放電の繰り返し特性(サイクル特性)に優れる負極及び負極活物質、更には電動自転車(E-bike)やハイブリッド電気自動車(HEV)用等の中・大型のリチウムイオン二次電池用のカーボン負極に関し、高容量で高出力な負極及び負極活性物質に関する。

【背景技術】

## 【 0 0 0 2 】

リチウムイオン二次電池は高容量、高電圧、小型軽量の二次電池として携帯電話、ビデオカメラ等の可搬型機器類に多く使用されている。また、近時、大電力を必要とする電動工具用電源としても高出力型のものが普及しつつある。

可搬型機器類の小型化及び高性能化、高機能化への流れは止まるところを知らず、リチウムイオン二次電池も小型・軽量化、更には高容量化が要求されている。

リチウムイオン電池の高密度化、高容量化のために黒鉛粒子を球形化することなどが提案されている。

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

10

## 【 0 0 0 3 】

【 特許文献 1 】 特開平 1 1 - 7 3 9 6 3 号公報

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 4 】

以上のことから、リチウムイオン二次電池を構成するパーツや材料も高性能化が求められ、電池の性能を左右するカーボン系負極材についても例外ではない。

カーボン系負極材について単位重量当たりの放電容量についてみると、ほぼ理論値近くまでに到達しており、電池の容量を高めるためにはより多くの負極材を電池内に詰めること、即ち、電極密度  $1.7 \text{ g/cm}^3$  更には  $1.8 \text{ g/cm}^3$  以上の負極を構成できるようにすること、更には、生産性に優れると共に、高容量を維持できる安価な負極及びそれを可能にする負極材が求められている。

20

## 【 0 0 0 5 】

一方、環境問題から電気自動車、特にニッケル水素電池とガソリンエンジンを組み合わせたハイブリッド電気自動車 (HEV) が開発され、販売台数を伸ばしている。HEVに現在用いられているニッケル水素電池に比べ、エネルギー密度が高く、高電圧のリチウムイオン電池は、その特徴から次世代のHEV用の電源として関心が高まりつつある。

HEV用電源としてのリチウムイオン電池には、従来の可搬型機器類に使用されている小型リチウムイオン電池に比べて高い入出力特性が求められているが、開発が端緒にいたばかりである。

30

## 【 0 0 0 6 】

安価な電池を製造するためには性能を維持しつつ安価な材料を使用する必要がある、負極材においても同様である。

安価で、量的供給に不安がなく、しかも高容量を実現するためには鱗片状天然黒鉛を利用することが好ましいが、鱗片状天然黒鉛は、充放電効率が90%に満たず、電極として銅箔上に塗工した場合、粒子が面方向に極端に配向するため、サイクル特性面で問題があり、また、低温特性にも問題がある。

更に、電極密度を高くすると粒子同士が固着し、電解液が通るべき粒子間の連続した流路が閉塞してしまい、電池の特性低下をもたらすなどの問題があり、鱗片状天然黒鉛をそのまま使用することは実用上できない。

40

## 【 0 0 0 7 】

この問題を解決するために鱗片状天然黒鉛を球形に賦形し、その表面を被覆処理した黒鉛粒子が開発されているが、被覆方法によってコストが大きく左右されるものとなる。例えば、CVDにより熱分解炭素を黒鉛粒子表面に蒸着する方法は、高価な設備や操業に高度な技術を必要とし、加えて生産性に難があるため安価に製品を供給するのは難しい。

樹脂やピッチを被覆する方法は、例えば、加熱ニーダーや機械的処理 (メカノケミカル法) によってなされるものである。加熱ニーダーによる場合は、比較的安価に製造可能であるが、メカノケミカル法による場合は、生産性の点で加熱ニーダーによる方法に比較して劣るものとなる。

前記のいずれの方法によって製造される黒鉛粒子の表面に形成された被膜は、平滑なも

50

のである。

【0008】

従来の被覆方法によって製造された黒鉛粒子は、概略球形で表面が平滑なため、この黒鉛粒子を使用して電極を構成して充放電を繰り返すと、負極材の膨張収縮の繰り返しにより負極材粒子間の接点の数が減少し、電極内の導電性ネットワークが崩れてしまい、サイクル特性に問題が出やすい。

本発明は、単位体積当たりの放電容量が高く、初期充放電時の容量ロスが小さく、しかも、急速充放電性等の負荷特性に優れるリチウムイオン二次電池用負極材となる黒鉛粒子とこれを使用した負極を提案するものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、鱗片状天然黒鉛を球状に賦形し、その表面を被覆処理した黒鉛粒子について検討を進めた結果、以下の方法によって前記の課題を解決できることを見出した。

鱗片状天然黒鉛を球状に賦形した母材100重量部にカーボンブラック2～50重量部、及びピッチを混合して含浸・被覆後、900～1500で焼成し、表面に微小突起が形成されたリチウムイオン二次電池用黒鉛粒子である。表面に形成されたこれらの微小突起同士が接触することによって複雑な導電ネットワークが形成されるので、従来の黒鉛粒子に見られた負極材の膨張収縮の繰り返しによって負極材粒子間の接点の数が減少して電極内の導電性ネットワークが崩壊することが防止でき、サイクル特性の向上が図れるのである。

【0010】

本発明の黒鉛粒子は、球状に賦形した天然黒鉛100重量部に2～50重量部のカーボンブラック、及びピッチを混合し、混捏することによって表面をカーボンブラック及びピッチで被覆し、これを900～1500で焼成して炭素化、あるいは黒鉛化がおきる高温で焼成して黒鉛化して解砕し、篩いを通して整粒することによって得られるものである。球状天然黒鉛、カーボンブラック、ピッチを混合後に混捏しても、また、球状天然黒鉛とピッチを混捏しながらカーボンブラックを添加してもどちらでも構わない。

カーボンブラック量は、天然黒鉛100重量部に対して2～50重量部とする。カーボンブラック量が天然黒鉛に対して2%未満の場合、微小突起量が少なく、十分な効果が得られない。カーボンブラック量が50%を超えると表面積が大きくなりすぎて、容量ロスが大きくなり好ましくない。

【0011】

熱処理温度は900～3200である。熱処理温度が900未満では粒子表面の官能基が残存し、リチウムイオンと反応するため容量ロスの増加や放電曲線1V付近の変極点の発生があり好ましくない。

黒鉛化処理は、一般に2000以上で熱処理することを指す。従って、黒鉛粒子(A)を製造する場合は、900～2000での処理となる。しかし2000近くでの処理は、放電容量が最も低くなる付近の処理温度であるので、実際には900～1500以下、好ましくは900～1200以下である。

また、黒鉛粒子(B)を製造する場合の黒鉛化処理は、最低でも2000以上必要であるが、少しでも放電容量・充放電効率を高めるために、なるべく高温で黒鉛化することが好ましい。このため黒鉛化温度は、2600以上、好ましくは2800以上、更に好ましくは3000以上である。熱処理温度が3400を超えると黒鉛は昇華してしまうので、現実的には3200での熱処理が限界である。

【0012】

本発明の黒鉛粒子を使用して電極を構成する場合、ノートブック型パソコン、携帯電話用等の場合、従来一般に使用されている粒度、即ち平均粒子径D50は、8～25μm程度が好ましい。一方、電動自転車(E-bike)やハイブリッド電気自動車(HEV)用等の中・大型のリチウムイオンの場合、電極の導電性を確保し、出力特性を発現させるため比較的薄く塗布するので平均粒子径D50=3～15μm程度、更に好ましくは、5～13μm

10

20

30

40

50

程度である。また、いずれの用途でも最大粒子径は、電極の厚さを越えることのない大きさまでに押さえる必要がある。なお、補助導電剤を添加して使用しても構わない。

【0013】

一般に黒鉛負極材を用いる場合、電解液はプロピレンカーボネート（PC）を含まない系が使用されている。PCは黒鉛表面で分解反応を起こしやすく、ガス発生による電池内圧の上昇、また、負極材上に分解反応生成物（SEI被膜）を大量に生成させるため電池特性を低下させることになるので好ましくない。

PC添加電解液中でも正常に充放電するためには、負極材上でのPCの分解反応を抑制する必要がある。即ち粒子表面を低結晶にする必要がある。球状天然黒鉛とカーボン及びピッチ混捏物を900～1500で焼成して得た黒鉛粒子（A）単体、もしくはこれを更に高温で焼成して黒鉛化した黒鉛粒子（B）の混合物を黒鉛粒子（A）=50～100%、黒鉛粒子（B）=0～50%、（A）+（B）=100%とした負極活物質は、PC（電解液中におけるPC濃度は33%以下）添加電解液中においても容量損失が発生することなく充放電が可能である。

但し、黒鉛粒子（B）の割合が50%を超えるとPCの分解量が多くなり、初回充放電効率が低下して好ましくない。また、生成したSEI膜量が多くなるので電気抵抗が上昇し、ハイレート特性、サイクル特性が低下する。

【0014】

黒鉛粒子（A）は、表面が非晶質であり粒子表面が固いので、電極密度を $1.7\text{ g/cm}^3$ 以上にするのは困難である。電極密度を $1.7\text{ g/cm}^3$ 以上にするには粒子が潰れやすくする必要がある。一方、高温で黒鉛化した黒鉛粒子（B）の場合、電極密度は $1.7\text{ g/cm}^3$ 以上まで容易に上げることができる。但し、黒鉛粒子（A）に比べると黒鉛粒子（B）は粒子が潰れやすいため、密度を上げたときに電解液の流路が閉塞されやすい傾向がある。

【0015】

黒鉛粒子（A）=0～30%、黒鉛粒子（B）=70～100%、（A）+（B）=100%としたときに $1.7\text{ g/cm}^3$ 以上の電極密度においても容量損失はなく、即ち容積当たりの容量（ $\text{mAh/cm}^3$ ）の向上が可能となる。この場合、PCとの反応があるため、電解液中でのPC濃度は10%以下で使用する必要がある。

黒鉛粒子（A）=30%を超えると $1.7\text{ g/cm}^3$ 以上に電極密度を上げることは困難になる。

【発明の効果】

【0016】

本発明の黒鉛粒子の表面には図1に示すように微小突起が多数存在する。黒鉛粒子表面の微小突起は、表面が平滑なものに比較して粒子間の接点が多くなり、その結果、電極内の導電性ネットワークが多数、複雑に構築されて負極の電気抵抗が低くなり、急速充放電、及びパワー特性が優れた負極材となる。

これら負極材は急速充放電やパワー特性が優れているだけでなく、高密度、高容量、高効率であることから、携帯電話やノートブック型パソコンなどの小型電池用から、HEV用等の大型機器の蓄電池用まで幅広く使用することができる。

表面がピッチやカーボンの非晶質である黒鉛粒子（A）単体及びこの黒鉛粒子（A）を更に黒鉛化した黒鉛粒子（B）を混合したものは、プロピレンカーボネート（PC）添加電解液中でも使用が可能である。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明の黒鉛粒子の電子顕微鏡写真。

【図2】サイクル特性を示すグラフ。

【図3】高密度電極のサイクル特性を示すグラフ。

【発明を実施するための形態】

【0018】

## &lt; 高密度化・高容量化に関する実施例、比較例 &gt;

## 実施例 1

球形に賦形した天然黒鉛 100 重量部とアセチレンブラック (粒子径 62 nm、BET 比表面積  $68 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 20 重量部を混合し、更に等方性ピッチ 18 重量部を加えた後、加熱ニーダーを使用して 150 で 1 時間混捏した。これを非酸化性雰囲気下 1000 で焼成して表面に微小突起を有する概略球形の黒鉛粒子 (A) を得た。

この黒鉛粒子の電子顕微鏡写真を図 1 (A) に示す。

## 【0019】

これを更に 3000 で黒鉛化して黒鉛粒子 (B) を得た。平均粒子径 ( $D_{50}$ ) = 11.97  $\mu\text{m}$ 、最大粒子径 ( $D_{\text{top}}$ ) = 38.9  $\mu\text{m}$ 、X 線回折による結晶面間隔を学振法で測定したところ  $d_{(002)} = 3.357$ 、BET 法による比表面積は  $SSA = 3.39 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。

10

この黒鉛粒子の電子顕微鏡写真を図 1 (B) に示す。

## 【0020】

この黒鉛粒子 (B) 100 重量部に対し SBR (スチレンブタジエンラバー) 2 重量部及び CMC (カルボキシメチルセルロース) 2 重量部を混合し、蒸留水を溶剤に用いてスラリーを調整し、銅箔上にドクターブレードを用いて塗布し、120 で乾燥し、1 t/cm<sup>2</sup> の圧力でプレスしたところ、電極密度は 1.70 g/cm<sup>3</sup> であった。

電極密度を 1.80 g/cm<sup>3</sup> としたときに電解液 1M LiPF<sub>6</sub>/EC:DEC (1:1) 2  $\mu\text{l}$  を完全に浸透するのに要する時間は 1520 秒であった。

20

## 【0021】

## 実施例 2

実施例 1 の黒鉛粒子 (B) 及び前駆体の黒鉛粒子 (A) を A/B = 30/70 (重量) の配合で混合して負極活物質とした。平均粒径は  $D_{50} = 11.96 \mu\text{m}$ 、最大粒径  $D_{\text{top}} = 38.9 \mu\text{m}$ 、X 線回折による結晶面間隔を学振法で測定したところ  $d_{(002)} = 3.357$ 、BET 法による比表面積  $SSA = 3.47 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。

この負極活物質をバインダーと混合、塗布、乾燥後 1 t/cm<sup>2</sup> の圧力でプレスしたときの電極密度は 1.65 g/cm<sup>3</sup> であった。

電極密度を 1.80 g/cm<sup>3</sup> としたときに電解液 1M LiPF<sub>6</sub>/EC:DEC (1:1) 2  $\mu\text{l}$  を完全に浸透するのに要した時間は 1170 秒であった。

30

## 【0022】

## 比較例 1

球形に賦形した天然黒鉛 100 重量部に対し等方性ピッチ 18 重量部を加えた後、加熱ニーダーにて 150 で 1 時間混捏した。これを非酸化性雰囲気下 1000 で焼成して黒鉛粒子を得た。

粒度は、 $D_{50} = 14.0 \mu\text{m}$ 、 $D_{\text{top}} = 38.9 \mu\text{m}$ 、X 線回折による結晶面間隔を学振法で測定したところ  $d_{(002)} = 3.357$ 、BET 法による比表面積  $SSA = 1.25 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。

## 【0023】

この黒鉛粒子を負極活物質とし、バインダーと混合、塗布、乾燥後 1 t/cm<sup>2</sup> の圧力でプレスしたときの電極密度は 1.46 g/cm<sup>3</sup> であった。

40

電極密度を 1.80 g/cm<sup>3</sup> としたときに電解液 1M LiPF<sub>6</sub>/EC:DEC (1:1) 2  $\mu\text{l}$  を完全に浸透するのに要した時間は 1520 秒であった。

## 【0024】

## 比較例 2

比較例 1 の黒鉛粒子を更に 3000 で黒鉛化した。粒度は、 $D_{50} = 13.1 \mu\text{m}$ 、 $D_{\text{top}} = 38.9 \mu\text{m}$ 、X 線回折による結晶面間隔を学振法で測定したところ  $d_{(002)} = 3.356$ 、BET 法による比表面積  $SSA = 1.37 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。

この負極材をバインダーと混合、塗布、乾燥後 1 t/cm<sup>2</sup> の圧力でプレスしたときの電極密度は 1.76 g/cm<sup>3</sup> であった。

50

電極密度を  $1.80 \text{ g/cm}^3$  としたときに電解液  $1 \text{ M LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC} (1:1)$   $2 \mu\text{l}$  を完全に浸透するのに要した時間は  $2990$  秒であった。

【0025】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
面圧 $1 \text{ t/cm}^2$ でプレスした後の電極密度 ( $\text{g/cm}^3$ )	1.70	1.65	1.46	1.76
電極密度 $1.80 \text{ g/cm}^3$ 時の電解液浸透時間 (sec)	1520	1170	1520	2990

10

【0026】

表1からわかるように、実施例1及び実施例2の黒鉛粒子は、プレスしたときの電極密度が高くなり、プレス性が良く、尚且つ、電解液浸液時間が短く、浸液性が良いものとなっている。

電極密度を  $1.80 \text{ g/cm}^3$  にしたものの電解液浸液時間は実施例1、2でそれぞれ  $1520$  秒、 $1170$  秒であり、従来のもので変わりがなく、短くなっており、高密度にしても電解液浸透性が高く、負極活物質として優れたものである。

比較例2が、電解液の浸液時間が  $2990$  秒と長いのは、プレスによって黒鉛粒子が潰れ、電解液の流通路を閉塞しているからである。これに対して、実施例1ではプレスによって黒鉛粒子(B)は潰れやすいが、表面の突起の存在によって流路を確保しているため、浸液時間は短くなっている。

20

【0027】

実施例1及び実施例2の黒鉛粒子を負極活物質として電極密度を  $1.6$ 、 $1.7$ 、 $1.8$  ( $\text{g/cm}^3$ ) に変化させたときの放電容量と放電効率を表2に示す。充放電は対極として  $\text{Li}$  金属、電解液に  $1 \text{ M LiPF}_6/\text{EC}:\text{MEC} (1:2)$  を用いた二極式コインセルを作製しておこなった。電流値  $0.5 \text{ mA/cm}^2$  で定電流充電をおこない、電圧値が  $0.01 \text{ V}$  になったところで定電圧充電に切り替え、電流値が  $0.01 \text{ mA/cm}^2$  に下がるまで充電を行った。充電終了後、電流値  $0.5 \text{ mA/cm}^2$  で定電流放電をおこない、電圧値が  $1.5 \text{ V}$  となったところで放電終了した。

本発明の黒鉛粒子は、電極密度を高めても放電容量及び効率が低下することがなく、優れていることがわかる。

30

【0028】

【表2】

	電極密度 ( $\text{g/cm}^3$ )		
	1.6	1.7	1.8
実施例1	352/91.8	351/90.4	350/90.6
実施例2	353/91.3	352/90.3	351/90.5

放電容量 (mAh/g) / 放電効率 (%)

40

【0029】

<耐PC特性に関する実施例>

実施例3

実施例1に用いた黒鉛粒子(B)の前駆体である黒鉛粒子(A)をそのまま用いた。黒鉛粒子(A)の粒度は平均粒子径 ( $D_{50}$ ) =  $11.9 \mu\text{m}$ 、最大粒子径 ( $D_{top}$ ) =  $38.9 \mu\text{m}$  であり、X線回折による結晶面間隔を学振法で測定したところ  $d_{(002)} = 3.357$ 、BET法による比表面積  $SSA = 3.65 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。

【0030】

黒鉛粒子(A)  $100$  重量部に対して  $\text{PVdF}$  (ポリフッ化ビニリデン) を  $5$  重量部もしくは  $\text{SBR}$  と  $\text{CMC}$  をそれぞれ  $2$  重量部ずつ混合して作製したスラリーを銅箔上にドク

50

ターブレードを用いて塗布し、120 で乾燥し、ロールプレスをかけ、電極とした。プレス後の電極厚は80  $\mu\text{m}$ 、電極密度は1.6  $\text{g}/\text{cm}^3$ であった。対極としてLi金属、電解液に1M  $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{MEC}(1:2)$ 及び1M  $\text{LiPF}_6/\text{PC}:\text{EC}:\text{MEC}(1:3:6)$ を用いた二極式コインセルを作製し、充放電測定を行った。電流値0.5  $\text{mA}/\text{cm}^2$ で定電流充電をおこない、電圧値が0.01 Vになったところで定電圧充電に切り替え、電流値が0.01  $\text{mA}/\text{cm}^2$ に下がるまで充電を行った。充電終了後、電流値0.5  $\text{mA}/\text{cm}^2$ で定電流放電をおこない、電圧値が1.5 Vとなったところで放電終了した。充放電容量は表3のとおりである。

PCを電解液に添加したものとしないものとの間に放電容量及び放電効率に殆ど差が見られず、容量損失が発生することなく充放電が可能である。

【0031】

【表3】

バインダー	電解液	放電容量 (mAh/g)	放電効率 (%)
PVdF	EC:MEC(1:2)	348	90
	PC:EC:MEC(1:3:6)	352	90
SBR/CMC	EC:MEC(1:2)	351	92
	PC:EC:MEC(1:3:6)	351	92

【0032】

実施例4

実施例1の黒鉛粒子(B)と実施例3の黒鉛粒子(A)をA/B = 50/50(重量)の配合で混合して負極活物質とした。平均粒径は $D_{50} = 11.95 \mu\text{m}$ 、最大粒径 $D_{top} = 38.9 \mu\text{m}$ 、X線回折による結晶面間隔を学振法で測定したところ $d_{(002)} = 3.357$ 、BET法による比表面積 $SSA = 3.52 \text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0033】

負極厚を80  $\mu\text{m}$ 、電極密度を1.80  $\text{g}/\text{cm}^3$ としたときに0.01 Vから1.5 Vまでの放電容量は、電解液に1M  $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{MEC}(1:2)$ を用いたときは351  $\text{mAh}/\text{g}$ 、放電効率は90.5%であり、1M  $\text{LiPF}_6/\text{PC}:\text{EC}:\text{MEC}(1:3:6)$ を用いたときは、351  $\text{mAh}/\text{g}$ 、放電効率は90.0%であった。

PC添加電解液での放電容量及び放電効率の低下はなく、良好であった。

【0034】

<急速充放電に関する実施例、比較例>

実施例5

アセチレンブラックの代わりにファーンブラック(粒径68 nm、BET比表面積 $23 \text{m}^2/\text{g}$ )を用いた以外は実施例3と同様である。

粒度は $D_{50} = 13.5 \mu\text{m}$ 、 $D_{top} = 38.9 \mu\text{m}$ 、X線回折による結晶面間隔を学振法で測定したところ $d_{(002)} = 3.357$ 、BET法による比表面積 $SSA = 2.18 \text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0035】

実施例3、実施例5及び比較例1についてプレス後の負極厚さを40  $\mu\text{m}$ 、電極密度を1.40  $\text{g}/\text{cm}^3$ としたときの0.01 Vから1.5 Vまでの放電容量及び放電効率、また放電深度(DOD) = 50%に調整後、電流値10 Cにて1.0 Vまでの放電容量及び電流値2 Cで0 Vまで定電流充電したときの容量は表4のとおりである。実施例3及び実施例5は比較例1と比較して放電容量、放電効率が向上している。また、急速充放電時の容量が高く、ハイパワー特性に優れているといえる。

【0036】

10

20

30

40

【表4】

	放電容量 (mAh/g)	効率 (%)	DOD=50%からの	
			10C放電容量 (mAh/g)	2C放電容量 (mAh/g)
実施例3	380	87.0	137	22.5
実施例5	369	85.5	141	55.7
比較例1	353	85.1	81	16.2

## 【0037】

10

## &lt; サイクル特性 &gt;

実施例1、実施例3及び比較例1の黒鉛粒子を使用して電極密度 $1.6 \text{ g/cm}^3$ としてサイクル試験を実施した。電流値 $0.5 \text{ C}$ で定電流充電をおこない、電圧値が $0.01 \text{ V}$ になったところで定電圧充電に切り替え、電流値が $0.01 \text{ mA/cm}^2$ に下がるまで充電を行った。充電終了後、電流値 $0.5 \text{ C}$ で定電流放電をおこない、電圧値が $1.5 \text{ V}$ となったところで放電終了した。この充電-放電を繰り返しおこない、サイクル試験を行った。その結果を図2に示す。表面に微小突起を有しない比較例1を使用した電極はサイクル数が増加するにつれて放電容量保持率が低下していくのに対し、本発明の黒鉛粒子を負極活物質としたものは、放電容量の低下が小さく、優れたサイクル特性を示している。

## 【0038】

20

また、高密度使用タイプの実施例1について電極密度を $1.8 \text{ g/cm}^3$ としたときのサイクル特性を図3に示す。電極密度 $1.6 \text{ g/cm}^3$ と同等のサイクル特性を示し、電極高密度化によるサイクル劣化はなく、優れた特性を示している。

## 【0039】

## &lt; 黒鉛粒子の物理特性 &gt;

本発明の実施例1~5、及び比較例1~2の黒鉛粒子の平均粒子径、最大粒子径、結晶面間隔、BET法による比表面積の物理特性を表5に示す。

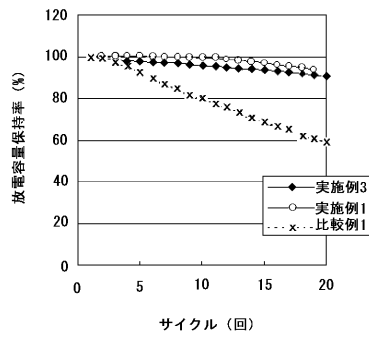
【表5】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
平均粒子径(D50)( $\mu\text{m}$ )	11.97	11.96	11.9	11.95	13.5	14.0	13.1
最大粒子径(D <sub>top</sub> )( $\mu\text{m}$ )	38.9	38.9	38.9	38.9	38.9	38.9	38.9
結晶面間隔(d <sub>002</sub> )( $\text{\AA}$ )	3.357	3.357	3.357	3.357	3.357	3.357	3.356
比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )	3.39	3.47	3.65	3.52	2.18	1.25	1.37

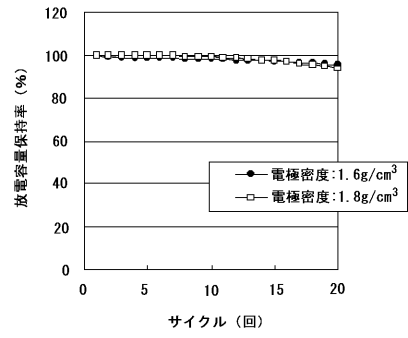
30

表5からわかるように、本発明の黒鉛粒子の特徴は、比表面積が従来の黒鉛粒子に比べて大きなことである。

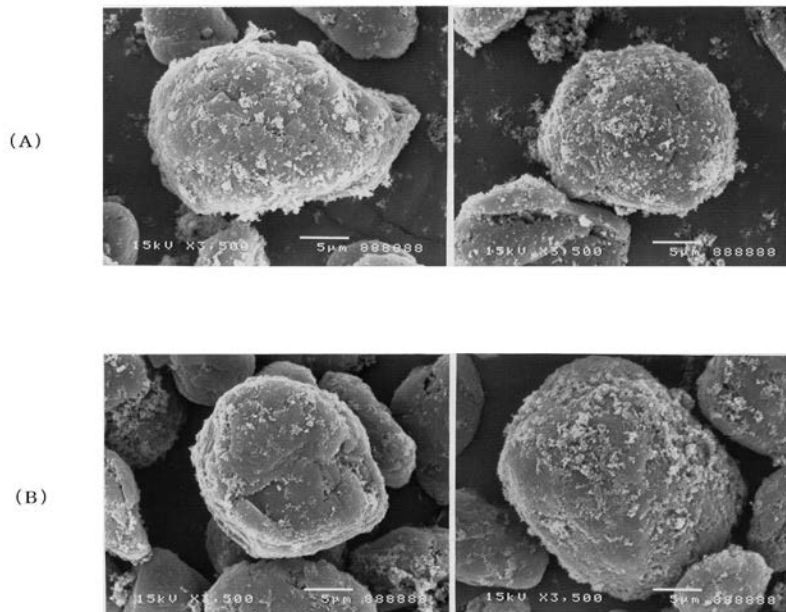
【図2】



【図3】



【図1】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2008-027664(JP,A)  
特開2004-063321(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01M 4/00 - 4/62