

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4844943号
(P4844943)

(45) 発行日 平成23年12月28日 (2011.12.28)

(24) 登録日 平成23年10月21日 (2011.10.21)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/587 (2010.01)	HO 1 M 4/58 1 O 3
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 C
	HO 1 M 4/36 D

請求項の数 4 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2007-556052 (P2007-556052)	(73) 特許権者	000219576
(86) (22) 出願日	平成19年1月26日 (2007.1.26)		東海カーボン株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2007/051742		東京都港区北青山1丁目2番3号
(87) 国際公開番号	W02007/086603	(74) 代理人	100071663
(87) 国際公開日	平成19年8月2日 (2007.8.2)		弁理士 福田 保夫
審査請求日	平成20年6月25日 (2008.6.25)	(74) 代理人	100098682
(31) 優先権主張番号	特願2006-19973 (P2006-19973)		弁理士 赤塚 賢次
(32) 優先日	平成18年1月30日 (2006.1.30)	(72) 発明者	山本 優威
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		東京都港区北青山一丁目2番3号 東海カーボン株式会社内
		(72) 発明者	堂園 充昭
			東京都港区北青山一丁目2番3号 東海カーボン株式会社内
		審査官	結城 佐織

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用負極材とその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

黒鉛粉末粒子とカーボンブラックおよびピッチ炭化物との複合粒子からなり、複合粒子の平均粒子径 D_{50} が $8 \sim 15 \mu\text{m}$ 、比表面積が $15 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極材。

【請求項 2】

平均粒子径 D_{50} が $3 \sim 10 \mu\text{m}$ 、その標準偏差値が $0.2 \mu\text{m}$ 以下の黒鉛粉末粒子とカーボンブラックを、 $1:1.5 \sim 3.0$ の重量比に混合した混合粉末 100 重量部に対して、フリーカーボンを除去したピッチまたはキノリン不溶分が 1% 未満のピッチを $30 \sim 120$ 重量部の割合で混合・混練した後、非酸化性雰囲気中 1000 以上の温度で焼成炭化、あるいは更に黒鉛化することを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極材の製造方法。

【請求項 3】

黒鉛粉末粒子が C 軸方向の結晶子の大きさ $L_c (004)$ が 100 nm 以上、 (002) 面間隔 $d (002)$ が 0.336 nm 未満の結晶性状を具備することを特徴とする請求項 2 記載のリチウムイオン二次電池用負極材の製造方法。

【請求項 4】

カーボンブラックの算術平均粒子径が $50 \sim 200 \text{ nm}$ 、 DBP 吸収量が $40 \sim 155 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ であることを特徴とする請求項 2 または 3 記載のリチウムイオン二次電池用負極材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、大電流での充放電が可能なりチウムイオン二次電池用負極材とその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

非水電解質二次電池としてリチウム塩の有機電解液を用いたリチウムイオン二次電池は軽量でエネルギー密度が高く、小型電子機器の電源あるいは電力貯蔵用の電池等として期待されている。当初、リチウム二次電池の負極材としては金属リチウムが用いられていたが、金属リチウムは放電時にリチウムイオンとして電解液中に溶出し、充電時にはリチウムイオンは金属リチウムとして負極表面に析出する際に、平滑で元の状態に析出させることが難しく、デンドライト状に析出し易い。このデンドライトは活性が極めて強いため電解液を分解するので電池性能が低下し、充放電のサイクル寿命が短くなる欠点がある。更に、デンドライトが成長して正極に達して、両極が短絡する危険もある。

10

この欠点を改善するために、金属リチウムに代えて炭素材を用いることが提案されてきた。炭素材はリチウムイオンの吸蔵、放出に際しデンドライト状に析出する問題がないため負極材として好適である。すなわち、黒鉛材はリチウムイオンの吸蔵・放出性が高く、速やかに吸蔵・放出反応が行われるために充放電の効率が高く、理論容量も 372 mAh/g であり、更に、充放電時の電位も金属リチウムとほぼ等しく、高電圧の電池が得られる等の利点がある。

20

しかしながら、黒鉛化度が高く、六角網面構造が高度に発達した黒鉛材の場合には、容量が大きく、初期効率が 90% 以上と高い特性が得られる反面、放電時の電位曲線が平坦になり、放電終点が把握し難く、また短時間で多くの電流を放電することができず、レート特性が悪いなどの難点がある。

上記の難点を解決するために、黒鉛材を中心とする炭素材の性状の改良、例えば、黒鉛化度の高い黒鉛材の表面を黒鉛化度の低い炭素質物で被覆した複層構造の炭素材、黒鉛化度の高い黒鉛材と黒鉛化度の低い炭素質物を組み合わせることなどが試みられており、多くの提案がなされている。

例えば、日本特許公開平4-368778号には、活物質となる炭素の電解液と接する表面が非晶質炭素により覆われている二次電池用炭素負極、及び、非晶質炭素が乱層構造であり、C軸方向の平均面間隔が $0.337 \sim 0.360 \text{ nm}$ 、アルゴンレーザラマンスペクトルにおける 1580 cm^{-1} に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比が $0.4 \sim 1.0$ の二次電池用炭素負極が提案されている。

30

また、日本特許公開平6-267531号公報には、下記(1)の条件を満たす炭素質物(A)の粒子と、下記(2)の条件を満たす有機化合物(B)の粒子を混合した後、加熱して(B)を炭素化することにより、(A)の粒子を、下記(3)の条件を満たす炭素質物(C)で被覆した多層構造とした電極材料が提案されている。

(1) X線広角回折における d_{002} が 3.37 オングストローム以下、真密度が 2.10 g/cm^3 以上、体積平均粒径が $5 \mu\text{m}$ 以上であること。

40

(2) 体積平均粒径が炭素質物(A)より小さいこと。

(3) X線広角回折における d_{002} が 3.38 オングストローム以上、アルゴンイオンレーザ光を用いたラマンスペクトル分析において、 $1580 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にピークPA、 $1350 \sim 1370 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にピークPBを有し、上記PAの強度IAに対するPBの強度IBの比 $R = IB/IA$ が 0.2 以上であること。

日本特許公開平9-073903号公報には、DBP吸収量 100 ml/100g 以上のカーボンブラックが分散する樹脂炭の微粒子を、高結晶性黒鉛粉末に対し $5 \sim 30$ 重量%の範囲で混合した複合組成炭素質粉末をリチウム担持体としたことを特徴とするリチウム二次電池用負極材が開示されている。この負極材は、樹脂炭化物とカーボンブラックを複合した難黒鉛化性炭素質物質と高黒鉛化物質とを組み合わせるため、黒鉛網面外間

50

隙にリチウムクラスターが形成され、そこにリチウムが不可逆的に消費されてロスが増大を招き、結果的に放電初期効率が低下する問題がある。

更に、日本特許公開 2001-332263 号公報には、負極が表面増強ラマン分光スペクトルにおいて、 $G_s = H_s g / H_s d$ が 10 以下である黒鉛を含むリチウムイオン二次電池が開示されており、製造方法として、生成温度以上かつ 2000 以下の温度で成長したメソカーボンマイクロビーズ、および炭素材料の少なくとも一方からなる炭素系材料に対して、フリーカーボンを含むピッチ、キノリンに不溶である成分を 2% 以上含有したピッチ、またはポリマーのうちいずれか 1 種類からなる被覆材料を混合する工程と、黒鉛化を施す工程を含む炭素系負極材料の製造方法が開示されているが、炭素系材料の生成温度が高く、カーボンブラックの高いレート特性の利用は全く意図されていない。

10

【発明の開示】

【0003】

リチウムイオン二次電池が主として使用されている携帯電話やノート型パソコンなどの性能向上に伴い、レート特性に対する要求はより高度化し、また、ハイブリッドカーや電気自動車用のリチウムイオン二次電池では充電側でのレート特性を向上させることが重要な課題となっている。

本発明は、リチウムイオン二次電池の負極材における上記従来の問題点を解消するためになされたものであり、その目的は、カーボンブラックの優れたレート特性を生かすとともに、高度の可逆容量と初期効率を備えたリチウムイオン二次電池用負極材とその製造方法を提供することにある。

20

上記の目的を達成するための、本発明によるリチウムイオン二次電池用負極材は、黒鉛粉末粒子とカーボンブラックおよびピッチ炭化物との複合粒子からなり、複合粒子の平均粒子径 D_{50} が $8 \sim 15 \mu m$ 、比表面積が $15 m^2 / g$ 以下であることを特徴とする。

本発明によるリチウムイオン二次電池用負極材の製造方法は、平均粒子径 D_{50} が $3 \sim 10 \mu m$ 、その標準偏差値が $0.2 \mu m$ 以下の黒鉛粉末粒子とカーボンブラックを 1:1.5 ~ 3.0 の重量比に混合した混合粉末 100 重量部に対して、フリーカーボンを除去したピッチまたはキノリン不溶分が 1% 未満のピッチを 30 ~ 120 重量部の割合で混合・混練した後、非酸化性雰囲気中 1000 以上の温度で焼成炭化、あるいは更に黒鉛化することを特徴とする。

黒鉛粉末粒子は C 軸方向の結晶子の大きさ $L_c (004)$ が 100 nm 以上、 (002) 面間隔 $d (002)$ が $0.336 nm$ 未満の結晶性状を具備するものであることが好ましく、また、カーボンブラックはその算術平均粒子径が $50 \sim 200 nm$ 、DBP 吸量が $40 \sim 155 ml / 100 g$ の特性を有することが好ましい。

30

本発明のリチウムイオン二次電池用負極材によれば、大電流での充放電が可能な、例えば $250 mAh / g$ 以上の可逆容量、80% 以上の初期効率および十分なレート特性を備えたリチウムイオン二次電池の提供が可能となる。

そして、このリチウムイオン二次電池用負極材は、特定の粒子特性の黒鉛粉末粒子とカーボンブラックを特定範囲の重量比で混合した混合粉末とピッチを特定割合で混合し、混練した後、焼成炭化あるいは更に黒鉛化した複合粒子により製造することができる。

なお、可逆容量とは可逆的に充放電できる電気量である。初期効率とは定電流充放電において、初回に充電される容量に対する放電可能な容量であり、初期効率 (%) = (初回の放電容量) / (初回の充電容量) $\times 100$ で定義される値である。また、レート特性とは大電流での放電に耐えうるかを示す指標であり、大電流で放電した際の電気量を小電流で放電した際の電気量で除した値で示される。レート特性が低い場合は、大電流が要求される用途には使えなくなる。

40

【図面の簡単な説明】

【0004】

第 1 図は、複合粒子の構造を示す模式図である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0005】

50

本発明のリチウムイオン二次電池用負極材は、黒鉛粉末粒子を核材として、その周囲をカーボンブラック及びピッチの炭化物が被覆した複合粒子からなり、複合粒子の構造を第1図に模式図として示した。第1図において1は黒鉛粉末粒子（核材）であり、その周囲がカーボンブラックの粉末粒子2およびピッチの炭化物（あるいは黒鉛化合物）3により被覆された複合構造の粒子から構成されている。

本発明においては、この複合粒子の粒子性状として、平均粒子径 D_{50} を $8 \sim 15 \mu\text{m}$ 、比表面積を $15 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下に設定した点を特徴とする。すなわち、平均粒子径 D_{50} が $8 \mu\text{m}$ を下回ると、負極材としての密度が上がりにくくなり、一定体積の電池容器内に充填できる複合粒子の量が少なくなり、電池の容量が低下する問題がある。一方、 $15 \mu\text{m}$ を越えると、複合粒子と電解液界面、すなわち、リチウムイオンが複合粒子に出入りする面積が小さくなる結果、レート特性が低下する。また、比表面積が $15 \text{ m}^2 / \text{g}$ を越えると、電解液との反応性が高くなり、初期効率が低くなる。

10

上記複合粒子を用いてリチウムイオン二次電池の負極材を形成することにより、カーボンブラックの優れたレート特性を生かしつつ、 $250 \text{ mAh} / \text{g}$ を越える高度の可逆容量と 80% 以上の優れた初期効率を備えたリチウムイオン二次電池が提供される。

上記複合粒子を用いたリチウムイオン二次電池用負極材は、特定の粒子特性の黒鉛粉末粒子とカーボンブラックを特定範囲の重量比で混合した混合粉末とピッチを特定割合で混合し、十分に混練した後、焼成炭化あるいは更に黒鉛化することにより製造することができる。

黒鉛には人造黒鉛または天然黒鉛が用いられ、平均粒子径 D_{50} が $3 \sim 10 \mu\text{m}$ 、その標準偏差値が $0.2 \mu\text{m}$ 以下の粒子特性の黒鉛粉末粒子が用いられる。粒子特性の調整は黒鉛を振動ボールミル、ジェット粉砕機、ローラーミル、衝突型粉砕機などの各種の粉砕機を適宜選定して粉砕し、更に粒度調整することにより行われる。

20

黒鉛粉末粒子は本発明の負極材を構成する複合粒子の核をなすものであり、その平均粒子径 D_{50} が $3 \mu\text{m}$ より小さくなると複合粒子の平均粒子径も小さくなり、比表面積が大きくなってロスが増大する。一方、平均粒子径が大きくなって $10 \mu\text{m}$ を越えると複合粒子の平均粒子径も大きくなって、十分なレート特性が得られなくなる。なお、最大粒子径は $20 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、最小粒子径は $1 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。また、標準偏差値が $0.2 \mu\text{m}$ を越えると任意の粒度分布に占める微粉の割合が増大して、比表面積が大きくなり、ロスも増大する。

30

なお、黒鉛粉末粒子はC軸方向の結晶子の大きさ $L_c(004)$ が 100 nm 以上、 (002) 面間隔 $d(002)$ が 0.336 nm 未満の結晶性状を具備するものが好ましく、その結果 $250 \text{ mAh} / \text{g}$ を越える可逆容量のリチウム二次電池が得られる。

また、カーボンブラックはその算術平均粒子径が $50 \sim 200 \text{ nm}$ 、DBP吸収量が $40 \sim 155 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ の特性を有するものが好ましい。算術平均粒子径が 50 nm 未満では複合粒子の比表面積が大きくなりやすく、電解液との反応性が高くなり、初期効率が低下する。一方、算術平均粒子径が 200 nm を上回ると、レート特性が低下するからである。DBP吸収量が $40 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ 未満であるとレート特性の向上が不十分となる。一方、DBP吸収量が $155 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ を上回ると、複合粒子を得るために必要とするピッチ量が多くなり、本発明で規定したピッチ量の範囲内で複合粒子を作製することができなくなるからである。

40

この黒鉛粉末粒子とカーボンブラックは重量比が黒鉛粉末粒子1に対し $1.5 \sim 3.0$ の割合に混合して、混合粉末とする。カーボンブラックの重量比が 1.5 未満の場合は、第1図に示した複合粒子において黒鉛粉末粒子（核材）を被覆するカーボンブラックが不足してその表面を十分に被覆することができず、レート特性の向上が不十分となる。

カーボンブラックの割合が 3.0 を越えると、黒鉛粒子表面を覆うカーボンブラックが多くなり、黒鉛粒子が保有する可逆容量が阻害され、結果としてリチウムイオン二次電池負極材としての可逆容量が低くなる。また、カーボンブラック由来の比表面積が増大するので充放電時のロスが大きくなり、初期効率の低下を招くことになる。

この混合粉末 100 重量部に対して、フリーカーボンを除去したピッチまたはキノリン

50

不溶分が 1 % 未満のピッチを 30 ~ 120 重量部の割合で混合・混練した後、非酸化性雰囲気中 1000 以上の温度で焼成炭化、あるいは更に黒鉛化することにより、複合粒子が製造される。

使用するピッチとしては、コールタール、エチレンボトム油、原油などの高温熱分解で得られるタール類、またはアスファルトなどを蒸留、熱重縮合、抽出、化学重縮合などの操作で得られるものや木材乾留時に生成するピッチなどが例示される。そしてこれらのピッチ類においてフリーカーボンを除去して、ピッチまたはキノリン不溶分の含有率が 1 % 未満のピッチが適用される。フリーカーボンが残存してピッチまたはキノリン不溶分の含有率が 1 % を越える場合は、黒鉛化した際の結晶性が低いため 250 mA h / g 以上の可逆容量を有するリチウム二次電池が得られない。

10

フリーカーボンを除去したピッチまたはキノリン不溶分が 1 % 未満のピッチは、混合粉末 100 重量部に対し、30 ~ 120 重量部の割合で混合・混練する。ピッチの量比が 30 重量部未満の場合はピッチが黒鉛粉末粒子の表面を十分に被覆することができず、複合粒子の比表面積の低減が不十分となり充放電時のロスが大きくなり、初期効率が低下することになる。

ピッチの混合量比が 120 重量部を越えると黒鉛粉末粒子の表面を覆うピッチ量が過剰となり、黒鉛粒子の有する可逆容量が阻害されてリチウムイオン二次電池用負極材としての可逆容量が低下し、更に、ピッチ由来の比表面積が増大するので充放電時のロスが増大し、初期効率が低下することとなる。

混合粉末とピッチとはニーダーなどの適宜な混練機で十分に混合し、混練する。得られた混練物はそのままあるいは顆粒状にしたものを容器に入れて非酸化性の雰囲気中で 1000 以上の温度で熱処理して焼成炭化し、あるいは更に 2500 を越える温度で熱処理して黒鉛化することにより、黒鉛粉末粒子とカーボンブラックおよびピッチ炭化物とが複合した第 1 図に例示した複合粒子が製造される。

20

このようにして製造した複合粒子は、必要に応じて、振動ボールミル、ジェット粉砕機、ローラーミル、衝突型粉砕機などの粉砕機により粉砕し、分級機で篩分けして、平均粒子径 D_{50} を 8 ~ 15 μm に調整する。

なお、これらの特性は下記の方法により測定される。

(1) 平均粒子径；

レーザー回折式の粒度分布測定装置（島津製作所製 S A L D 2000）により測定し、体積を基準としたメディアン径（ μm ）で示す。

30

(2) 比表面積；

島津製作所製 G E M I N I 2375 により、窒素を吸着ガスとして B E T 法により測定する。

(3) 算術平均粒子径；

試料を超音波分散器により周波数 28 kHz で 30 秒間クロロホルムに分散させたのち、分散試料をカーボン支持膜に固定する。これを電子顕微鏡で直接倍率 10000 倍、総合倍率 100000 倍に撮影し、得られた写真からランダムに 1000 個の粒子直径を計測し、14 nm ごとに区分して作成したヒストグラムから算術平均粒子直径を求める。

(4) D B P 吸収量

40

J I S K 6217「ゴム用カーボンブラックの基本性能の試験法」により測定する。

(5) (002) 面間隔 d (002)、C 軸方向の結晶子の大きさ L_c (004)；

グラフアイトモノクロメーターで単色化した $\text{Cu K}\alpha$ 線を用い、反射式ディフラクトメーター法によって、広角 X 線回折曲線を測定し、学振法を用いて測定する。

このようにして、黒鉛粉末粒子を核として、その周表面がカーボンブラックおよびピッチ炭化物で被覆された第 1 図に示す複合粒子が製造され、該複合粒子からなり、複合粒子の平均粒子径 D_{50} が 8 ~ 15 μm 、比表面積が 15 m^2 / g 以下であるリチウムイオン二次電池用負極材が製造される。

【実施例】

【0006】

50

以下、本発明の実施例を比較例と対比して具体的に説明する。これらの実施例は本発明の一実施態様を示すものであり、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例 1 ~ 12、比較例 1 ~ 8

原料黒鉛粉として人造黒鉛粉、天然黒鉛粉および黒鉛化モザイクコークス（比較例 8）を用い、これらの原料黒鉛粉を気流粉碎装置（ホソカワミクロン社製カウンタージェットミル 200 AFG）で粉碎したのち、気流分級装置（ホソカワミクロン社製分級機 200 TTS P）により 1 μ m 以下の粒子を分級除去して、平均粒子径 D50 および標準偏差値の異なる黒鉛粉末粒子を調製した。また、カーボンブラックには算術平均粒子径、DBP 吸収量の異なるファーンズブラックを、ピッチにはキノリン不溶分 1 % 以下のピッチを使用した。表 1 にこれらの原料の特性を示す。

【表 1】

表 1

		黒鉛粉末粒子					カーボンブラック		ピッチ
		黒鉛種	D50 μ m	σ *1 μ m	d(002) nm	Lc(004) nm	粒子径*2 nm	DBP ml/100g	Q I*3 %
実施例	1	人造	8.8	0.16	0.3358	>100	122	42	<0.1
	2	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
	3	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
	4	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
	5	〃	〃	〃	〃	〃	66	68	0.5
	6	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
	7	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	<0.1
	8	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
	9	〃	〃	〃	〃	〃	62	140	0.7
	10	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
	11	天然	7.7	0.19	0.3354	〃	122	42	<0.1
	12	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
比較例	1	人造	8.8	0.16	0.3358	〃	*5 —	*5 —	〃
	2	〃	〃	〃	〃	〃	122	42	〃
	3	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
	4	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
	5	〃	6.7	0.25	〃	〃	*5 —	*5 —	〃
	6	〃	8.8	0.16	〃	〃	122	42	1.0
	7	〃	6.7	0.25	〃	〃	〃	〃	<0.1
	8	*4	8.6	0.18	0.337	20	〃	〃	〃

注；*1 標準偏差値、*2 算術平均粒子径、*3 キノリン不溶分、検出限界 0.1

*4 黒鉛化モザイクコークス

*5 カーボンブラックは使用せず

これらの黒鉛粉末粒子、カーボンブラックおよびピッチを表 2 に示す重量比で混合し、ニーダーで十分に混練した。次に、混練物を非酸化性雰囲気中で 1000 あるいは 1600 の温度で焼成炭化した後、サイクロンミルで解砕し、分級機で分級して粒度を調整して平均粒子径、比表面積の異なる複合粒子を製造した。

【表 2】

表 2

		混合重量部				焼成炭化 温度 ℃
		黒鉛粉末粒子	カーボンプラック	混合粉末*1	ピッチ	
実 施 例	1	2 5	7 5	3	3 5	1 0 0 0
	2	〃	〃	〃	5 0	1 6 0 0
	3	4 0	6 0	1. 5	3 5	1 0 0 0
	4	〃	〃	〃	5 0	1 6 0 0
	5	2 5	7 5	3	4 0	1 0 0 0
	6	〃	〃	〃	6 0	1 6 0 0
	7	4 0	6 0	1. 5	4 0	1 0 0 0
	8	〃	〃	〃	6 0	1 6 0 0
	9	2 5	7 5	3	7 0	1 0 0 0
	10	〃	〃	〃	1 2 0	1 6 0 0
	11	〃	〃	〃	3 5	1 0 0 0
	12	〃	〃	〃	5 0	1 6 0 0
比 較 例	1	1 0 0	0	0	3 5	1 0 0 0
	2	2 0	8 0	4	〃	〃
	3	2 5	7 5	3	2 5	〃
	4	〃	〃	〃	1 3 0	1 6 0 0
	5	1 0 0	0	0	3 5	1 0 0 0
	6	2 5	7 5	3	2 5	〃
	7	〃	〃	〃	〃	〃
	8	〃	〃	〃	〃	1 6 0 0

注；*1 カーボンプラック／黒鉛粉末粒子の混合重量比

このようにして製造した複合粒子を負極材として電池を組み立て、下記の方法で電池特性を評価して、それらの結果を表 3 に示す。

可逆容量および初期効率；

金属リチウムを負極、参照極とし、各黒鉛粉を正極とする三極式のテストセルを作製し、リチウム参照極に対して 0 . 0 0 2 V まで一定電流で充電（黒鉛へリチウムイオンを挿入）した後、1 . 2 V まで一定電流で放電（黒鉛からリチウムイオンが脱離）させ、初回の充電電気量に対する放電電気量の比率を初期効率とした。さらに同条件で充放電を繰り返し、5 サイクル目に放電（黒鉛からリチウムイオンが脱離）できた電気量から、黒鉛 1 g 当たりの可逆容量を算出する。

急速放電効率（レート）；

コイン型電池を作製し、満充電状態から定電流にて 5 時間（0 . 2 C の放電電流値）で完全放電させたときの放電容量を 1 0 0 % とし、3 0 分間（2 . 0 C の放電電流値）で完全放電させたときの放電容量をその割合として算出する。

【表 3】

表 3

		複合粒子の特性		二次電池特性		
		平均粒子径D50 (μm)	比表面積 (m^2/g)	可逆容量 (mAh/g)	初期効率 (%)	レート (%)
実 施 例	1	13	9	295	85	87
	2	12	10	283	82	85
	3	13	6	299	87	85
	4	11	9	283	81	83
	5	12	10	278	80	82
	6	10	11	275	80	83
	7	13	8	280	81	84
	8	12	10	279	80	82
	9	13	12	286	82	83
	10	11	14	280	80	81
	11	10	7	300	83	82
	12	9	9	293	84	83
比 較 例	1	9	6	310	87	70
	2	12	25	248	69	86
	3	13	20	250	71	84
	4	12	18	220	68	83
	5	9	13	300	79	72
	6	11	18	247	73	85
	7	12	21	276	68	82
	8	10	10	240	84	80

本発明に従う実施例 1 ~ 12 では、可逆容量、初期効率、レート特性のいずれもが高い値を示している。これに対して、比較例 1 および 5 では、カーボンブラックを使用しないため、可逆容量は大きいものの、レート特性が低下している。比較例 2 では、カーボンブラックの混合重量比が高いために、比表面積が大きくなり、初期効率が低下している。また、カーボンブラックの過剰配合により、可逆容量も低下している。

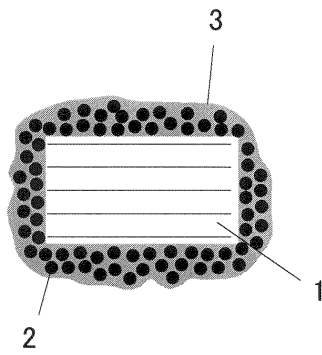
比較例 3、7 では、ピッチ量が少ないために複合粒子表面の被覆が不十分となる結果、比表面積の増大を招き、初期効率が低下している。黒鉛粉末粒子の粒子径が小さく、かつ標準偏差値が大きい比較例 7 では、微粉の影響が強くなり、初期効率の低下は、さらに顕著となる。また、比較例 4 では、複合粒子に占める、ピッチに由来する黒鉛化度の低い成分の比率が高くなるために可逆容量が小さくなっている。

比較例 6 では、ピッチ量が少ないために複合粒子表面の被覆が不十分となる結果、比表面積の増大を招き、初期効率が低下するとともに、ピッチ中に含まれる Q I 成分に由来する黒鉛化度の低い成分の比率が高くなるために可逆容量も小さくなっている。

比較例 8 では、核材として黒鉛化度の低い（層間距離、結晶子サイズが小さい）、黒鉛化モザイクコークスを使用しているため、可逆容量が小さくなっている。

【図 1】

第 1 図



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 4 2 7 8 6 (J P , A)
特開平 9 - 1 4 7 8 3 9 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 7 6 7 2 3 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 9 4 2 8 3 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 3 4 6 8 0 4 (J P , A)

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