(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3582336号
(P3582336)
(45)発行日　平成16年10月27日(2004.10.27)　(24)登録日　平成16年8月6日(2004.8.6)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C01B 31/04	C01B 31/04	101B
H01M 4/02	H01M 4/02	D
H01M 4/58	H01M 4/58	
H01M 4/96	H01M 4/96	
H01M 10/02	H01M 10/02	

請求項の数 1　(全 10 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平9-345953
(22)出願日　平成9年12月16日(1997.12.16)
(65)公開番号　特開平11-171519
(43)公開日　平成11年6月29日(1999.6.29)
審査請求日　平成12年6月29日(2000.6.29)

前置審査

(73)特許権者　000004455
日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿２丁目１番１号
(74)代理人　100083806
弁理士　三好　秀和
(72)発明者　石井　義人
茨城県日立市鮎川町三丁目３番１号　日立化成工業株式会社　山崎工場内
(72)発明者　西田　達也
茨城県日立市鮎川町三丁目３番１号　日立化成工業株式会社　山崎工場内
(72)発明者　武井　康一
茨城県日立市鮎川町三丁目３番１号　日立化成工業株式会社　山崎工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】黒鉛粉末の製造法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
黒鉛化可能な骨材又は黒鉛、黒鉛化可能なバインダを含む材料と、４００～３２００℃の範囲で揮発する成分を混合、焼成して得られる、かさ密度が１．６ｇ／ｃｍ^{3}以下の黒鉛成形体を粉砕する工程を含むことを特徴とする黒鉛粉末の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、黒鉛粉末、その製造法、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。さらに詳しくは、ポータブル機器、電気自動車、電力貯蔵等に用いるのに好適な、不可逆容量が小さく、急速充放電特性等に優れ、且つ高容量のリチウム二次電池とそれを得るためのリチウム二次電池用負極、前記リチウム二次電池用負極用黒鉛粉末に関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来黒鉛粒子としては、例えば天然黒鉛粒子、コークスを黒鉛化した人造黒鉛粒子、有機系高分子材料やピッチを黒鉛化した人造黒鉛粒子、それらを粉砕した黒鉛粒子、高密度黒鉛成形体を粉砕した黒鉛粒子等がある。
これらの黒鉛粒子は、有機系結着剤及び有機溶剤と混合して黒鉛ペーストとし、この黒鉛ペーストを銅箔の表面に塗布し、溶剤を乾燥してリチウム二次電池用負極として使用されている。例えば、特公昭６２－２３４３３号公報に示されるように、負極に黒鉛を使用す

ることでリチウムのデンドライトによる内部短絡の問題を解消し、サイクル特性の改良を図っている。

【０００３】

しかしながら、黒鉛結晶が発達している天然黒鉛やコークスを黒鉛化した人造黒鉛等の黒鉛材料は、ｃ軸方向の結晶の層間の結合力が、結晶の面方向の結合に比べて弱いために、粉砕により黒鉛層間の結合が切れ、アスペクト比が大きいいわゆる鱗状の黒鉛粒子となる。鱗状黒鉛は、アスペクト比が大きいために、バインダーと混練して集電体に塗布して電極を作製したときに、鱗状黒鉛粒子が集電体の面方向に配向し、その結果、黒鉛結晶へのリチウムの吸蔵・放出の繰り返しによって発生するＣ軸方向の膨張・収縮により電極内部の破壊が生じ、サイクル特性が低下する問題がある。またこれらの黒鉛は粉砕による衝撃で黒鉛粒子の表面状態が変化し、その結果比表面積が大きくなり、作製するリチウム二次電池の第一サイクル目の不可逆容量が大きくなる問題がある。そこで、リチウム二次電池の第一サイクル目の不可逆容量が小さく、高容量急速充放電特性サイクル特性が向上できる黒鉛粉末が要求されている。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

請求項１及び２記載の発明は、高容量で、第一サイクル目の不可逆容量が小さく、急速充放電特性に優れたリチウム二次電池に好適な黒鉛粉末の製造法を提供するものである。

請求項３記載の発明は、高容量で、第一サイクル目の不可逆容量が小さく、急速充放電特性に優れたリチウム二次電池に好適な黒鉛粉末を提供するものである。

請求項４記載の発明は、第一サイクル目の不可逆容量が小さく、急速充放電特性に優れたリチウム二次電池用負極を提供するものである。

請求項５記載の発明は、第一サイクル目の不可逆容量が小さく、急速充放電特性に優れたリチウム二次電池を提供するものである。

【０００５】

【課題を解決するための手段】

本発明は、黒鉛化可能な骨材又は黒鉛、黒鉛化可能なバインダを含む材料を混合、焼成して得られる、かさ密度が１．６ｇ／ｃｍ^{3}以下の黒鉛成形体を粉砕する工程を含むことを特徴とする黒鉛粉末の製造法に関する。

また本発明は、前記かさ密度が１．６ｇ／ｃｍ^{3}以下の黒鉛成形体が、４００～３２００℃の範囲で揮発する成分を少なくとも１種類含んでなる黒鉛前駆体を黒鉛化して得られたものである黒鉛粉末の製造法に関する。

また本発明は、平均粒径が１０～５０μｍ、比表面積が８ｍ^2／ｇ以下、アスペクト比が５以下、ｃ軸方向の結晶子の大きさＬｃ（００２）が５００Å以上である黒鉛粉末に関する。

また本発明は、前記黒鉛粉末を含有してなるリチウム二次電池用負極に関する。

さらに本発明は、前記の負極と正極を有してなるリチウム二次電池に関する。

【０００６】

【発明の実施の形態】

本発明の黒鉛粉末は、かさ密度が１．６ｇ／ｃｍ^{3}以下の黒鉛成形体を粉砕する工程を含むことを特徴とする。

粉砕する黒鉛成形体のかさ密度は１．０～１．６ｇ／ｃｍ^{3}の範囲が好ましく、１．２～１．５ｇ／ｃｍ^{3}の範囲であればさらに好ましく、１．２～１．４５ｇ／ｃｍ^{3}の範囲であれば特に好ましい。粉砕する黒鉛成形体のかさ密度が１．６ｇ／ｃｍ^{3}を超えると、粉砕において大きな粉砕力が必要となり、その粉砕力によって作製する黒鉛粉末の表面の状態が変化し、その結果比表面積が増大し、作製するリチウム二次電池の不可逆容量が低下する。さらには、作製する黒鉛粉末の表面の結晶性も低下し、得られるリチウム二次電池の放電容量が低下する。

一方、粉砕する黒鉛成形体の密度が１．０ｇ／ｃｍ^{3}未満であると、黒鉛成形体の取扱性が低下する傾向にある。また、黒鉛化時の炉詰め重量が少なくなり黒鉛化処理効率が悪く

なる傾向にある。
なお、かさ密度は黒鉛成形体の重量及び体積の測定値から算出できる。
【０００７】
かさ密度が１．６ｇ／ｃｍ^{3}以下の黒鉛成形体の作製方法としては、特に制限はない。
例えば、黒鉛化可能な骨材又は黒鉛、黒鉛化可能なバインダを含む材料を混合したのち、所定形状に成形した黒鉛前駆体を非酸化性雰囲気で熱処理することで得られる。
【０００８】
黒鉛化可能な骨材としては、黒鉛化できる粉末材料であれば特に制限はなく、例えば、コークス粉末、樹脂の炭化物等が使用できる。黒鉛としては、例えば天然黒鉛粉末、人造黒鉛粉末等が使用できるが粉末状であれば特に制限はない。黒鉛化可能な骨材又は黒鉛の粒径は、本発明で作製する黒鉛粉末の粒径より小さいことが好ましい。
黒鉛化可能なバインダとしては、タール、ピッチの他、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂等の有機系材料が挙げられる。
バインダの量としては、作製する黒鉛成形体の密度及び作製する黒鉛粉末のアスペクト比及び比表面積の点から、黒鉛化可能な骨材又は黒鉛との合計に対して３０～５０重量％が好ましい。
黒鉛化可能な骨材又は黒鉛と黒鉛化可能なバインダを混合する方法は特に制限はないが、バインダの軟化温度以上で混合することが好ましく、その温度は使用するバインダの種類によって異なるが、８０～３５０℃の範囲が好ましい。
【０００９】
黒鉛前駆体の成形体形状は、特に制限はないが、例えばブロック状、円筒状、塊状等が作業性、黒鉛化時の炉への詰め効率の点で好ましい。成形体の大きさに特に制限はないが、一片が５ｍｍ以上の長さを持つ形状のものが好ましい。
ここで、上記かさ密度とするためには、黒鉛前駆体中に４００～３２００℃の温度範囲において揮発する成分を含ませる方法、黒鉛前駆体をプレス成形する際のプレス圧力を低くしてかさ密度を調整する方法等があるが、黒鉛前駆体中に４００～３２００℃の温度範囲において揮発する成分を含ませる方法が好ましい。この方法において、含まれる成分の揮発温度が４００℃未満では黒鉛成形体のかさ密度が高くなりやすく、３２００℃を超えると黒鉛成形体中に揮発成分が残存しやすくなる問題がある。ここで揮発温度とは、常圧において成分が昇華、分解、溶融ガス化等により揮発し、重量減少を生じる温度をいう。一般に、黒鉛前駆体は、焼成温度４００～９００℃の炭素化において、収縮し、高密度化しやすい。従って、揮発する成分としては、４００～１０００℃の炭素化時の収縮後も、残存しやすいものが得られる黒鉛成形体の密度の点で好ましく、揮発温度は８００～３０００℃の範囲が好ましく、１０００～３０００℃の範囲がより好ましい。
【００１０】
４００～３２００℃の温度範囲において揮発する成分の添加は黒鉛前駆体を成形する前に添加してもよいが、均一混合の点で、黒鉛化可能な骨材又は黒鉛と黒鉛化可能なバインダを混合する際に添加し、これらを同時に混合することが好ましい。
４００～３２００℃の温度範囲において揮発する成分が含まれる黒鉛前駆体は、非酸化性雰囲気中で、焼成又は黒鉛化の熱処理を行う際に揮発することによって、かさ密度が１．６ｇ／ｃｍ^{3}以下の低密度黒鉛成形体とすることができる。
４００～３２００℃の温度範囲において揮発する成分の種類としては、特に制限はなく、例えばポリビニルアルコール（揮発温度４００～７００℃）等の熱可塑性樹脂、松脂等の植物から得られる樹脂（揮発温度４００～１０００℃）、ケイ素、ホウ素、鉄、チタン、ニッケル等の金属、これらの酸化物、炭化物等（揮発温度２２００～３２００℃）が使用できる。
これらの中で、金属、その酸化物又は炭化物を使用すると、黒鉛化触媒としての機能も発揮し、作製する黒鉛粉末の結晶性の点でさらに好ましい。
【００１１】
黒鉛前駆体の焼成は、酸化し難い条件で行うことが好ましく、例えば窒素雰囲気中、アル

ゴン雰囲気中、真空中で焼成する方法が挙げられる。焼成の温度は、２０００℃以上が好ましく、２５００℃以上であればより好ましく、２８００℃以上であればさらに好ましい。焼成の温度が低いと、黒鉛の結晶の発達が悪く、放電容量が低くなる傾向にある。また、黒鉛化の温度が低いと添加した揮発成分が黒鉛成形体に残存し易く、黒鉛成形体の密度が高くなる傾向にある。焼成の温度に上限はないが、一般に３２００℃以下である。
また揮発成分は、作製する黒鉛成形体中に残存すると、得られる黒鉛粉末の比表面積が大きくなるばかりでなく、放電容量が低下する傾向にあるので、揮発成分の揮発温度より焼成、黒鉛化温度を高くすることが好ましい。
焼成の昇温は段階的に行ってもよく、例えば、一度５００～１２００℃程度で仮焼成したのちさらに２０００℃以上で焼成することも可能である。

【００１２】
以上によりかさ密度が１．６ｇ／ｃｍ^3 以下の黒鉛成形体を得、ついでこれを粉砕する。粉砕する方法は、特に制限はなく、例えば、ジェットミル、ハンマーミル、ピンミル等の衝撃粉砕が比表面積、不可逆容量、放電容量の点で好ましい。粉砕後の黒鉛粉末の平均粒径は１０～５０μｍとすることが好ましい。
なお、本発明において平均粒径は、レーザー回折粒度分布計により測定することができる。

【００１３】
以上のように方法によれば、得られる黒鉛粉末は、比表面積が８ｍ^2 ／ｇ以下とすることができる。比表面積は、６ｍ^2 ／ｇ以下であればより好ましく、４ｍ^2 ／ｇ以下であればさらに好ましい。
なお、比表面積は、窒素ガス吸着によるＢＥＴ法で測定することができる。
また、得られる黒鉛粉末は、アスペクト比が５以下であることが好ましく、３以下であればさらに好ましい。アスペクト比が大きすぎると、急速充放電特性が低下する傾向にある。
なお、アスペクト比は、黒鉛粒子の長軸方向の長さをＡ、短軸方向の長さをＢとしたとき、Ａ／Ｂで表される。本発明のアスペクト比は、顕微鏡で黒鉛粒子を拡大し、任意に１０個以上の黒鉛粒子を選択し、Ａ／Ｂを測定し、その平均値をとったものである。

【００１４】
また、得られる黒鉛粉末のＸ線広角回折における結晶の層間距離ｄ（００２）は３．４０Å以下が好ましく、３．３８Å以下であればより好ましく、３．３７Å以下であれば特に好ましい。
ｃ軸方向の結晶子の大きさＬｃ（００２）は５００Å以上であることが好ましく、１０００Å以上であることがより好ましい。
結晶の層間距離ｄ（００２）が小さくなるかｃ軸方向の結晶子の大きさＬｃ　（００２）が大きくなると、放電容量が大きくなる。

【００１５】
本発明の黒鉛粉末は、リチウム二次電池用負極用として、有機系結着剤及び溶剤と混練して、シート状、ペレット状等の形状に成形される。
有機系結着剤としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレンターポリマー、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、ブチルゴム、イオン伝導率の大きな高分子化合物等が使用できる。
本発明においてイオン伝導率の大きな高分子化合物としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキサイド、ポリエピクロルヒドリン、ポリフォスファゼン、ポリアクリロニトリル等が使用できる。
これらの中では、イオン伝導率の大きな高分子化合物が好ましく、ポリフッ化ビニリデンが特に好ましい。

【００１６】
黒鉛粉末と有機系結着剤との混合比率は、黒鉛粉末１００重量部に対して、有機系結着剤を２０重量部以下用いることが好ましく、３～１０重量部用いることがより好ましい。

溶剤としては特に制限はなく、Ｎ－メチル２－ピロリドン、ジメチルホルムアミド、イソプロパノール等が用いられる。
溶剤の量に特に制限はなく、所望の粘度に調整できればよいが、混合物に対して、３０～７０重量％用いられることが好ましい。
黒鉛粉末は、有機系結着剤及び溶剤と混練し、粘度を調整した後、集電体に塗布し、該集電体と一体化して負極とされる。集電体としては、例えばニッケル、銅等の箔、メッシュなどの金属集電体が使用できる。なお一体化は、例えばロール、プレス等の成形法で行うことができ、またこれらを組み合わせて一体化してもよい。

【００１７】

このようにして得られた負極は、リチウムイオン二次電池やリチウムポリマ二次電池等の負極として用いられる。例えば、リチウムイオン二次電池においては、セパレータを介して正極を対向して配置し、かつ電解液を注入する。
本発明のリチウム二次電池用負極を用いることにより、従来の炭素材料を負極に使用したリチウム二次電池に比較して、不可逆容量が小さく、高容量で急速
充放電特性、サイクル特性に優れたリチウム二次電池を作製することができる。

【００１８】

本発明におけるリチウム二次電池の正極に用いられる材料については特に制限はなく、例えば$LiNiO_2$、$LiCoO_2$、$LiMn_2O_4$等を単独または混合して使用することができる。
電解液としては、$LiClO_4$、$LiPF_6$、$LiAsF_6$、$LiBF_4$、$LiSO_3CF_3$等のリチウム塩を例えばエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、テトラヒドロフラン、プロピレンカーボネート等の非水系溶剤、ポリフッ化ビニリデン、ポリアニリン等の高分子固体電解質に溶解又は含有させたいわゆる有機電解液を使用することができる。液体の電解液を使用する場合に用いられるセパレータとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを主成分とした不織布、クロス、微孔フィルム又はそれらを組み合わせたものを使用することができる。

【００１９】

なお、図１に円筒型リチウムイオン二次電池の一例の一部断面正面図を示す。図１に示す円筒型リチウムイオン二次電池は、薄板状に加工された正極１と、同様に加工された負極２が、ポリエチレン製微孔膜等のセパレータ３を介して重ね合わせたものを捲回し、これを金属製等の電池缶７に挿入し、密閉化されている。正極１は正極タブ４を介して正極蓋６に接合され、負極２は負極タブ５を介して電池底部へ接合されている。正極蓋６はガスケット８にて電池缶７へ固定されている。

【００２０】

【実施例】

以下、本発明の実施例を図面を参照し説明する。
実施例１
平均粒径１０μｍのコークス粉末５０重量部と、ピッチ１５重量部と、炭化ケイ素（揮発温度２５００～３０００℃）１０重量部と、コールタール１０重量部を混合し、２００℃で１時間撹拌した。次いで、この混合物を平均粒径２０μｍに粉砕し、該粉砕物を金型に入れプレス成形し、大きさ１５ｍｍ×２５ｃｍ×６ｃｍの直方体の黒鉛前駆体成形体とした。この黒鉛前駆体成形体を窒素雰囲気中で１０００℃で熱処理した後、さらに窒素雰囲気下で３０００℃で熱処理し、黒鉛成形体を得た。得られた黒鉛成形体のかさ密度は、黒鉛成形体の重量及び体積の測定値から算出した。さらにこの黒鉛成形体を粉砕し、黒鉛粉末とした。
得られた黒鉛粉末の平均粒径は、レーザー回折式粒度測定機で、比表面積は窒素ガス吸着によるＢＥＴ５点法で求めた。アスペクト比の測定は、得られた黒鉛粉末を電子顕微鏡で拡大し、１０個任意に選び出し、アスペクト比の平均値を測定した。表１に粉砕前の黒鉛成形体の密度、黒鉛粉末の平均粒径、比表面積、アスペクト比の測定結果を示す。

【００２１】
次いで得られた黒鉛粒子９０重量％に、Ｎ－メチル－２－ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）を固形分で１０重量％加えて混練して黒鉛ペーストを作製した。この黒鉛ペーストを厚さが１０μｍの圧延銅箔に塗布し、さらに乾燥して、面圧４９０ＭＰａ（０．５トン／ｃｍ^2）の圧力で圧縮成形し、試料電極とした。黒鉛粒子層の厚さは９０μｍ、密度は１．５ｇ／ｃｍ^{3}とした。作製した試料電極を３端子法による定電流充放電を行い、リチウム二次電池用負極としての評価を行った。
【００２２】
図２は作成したリチウム二次電池の概略図であり、試料電極の評価は図２に示すようにガラスセル９に、電解液１０としてＬｉＰＦ$_6$をエチレンカーボネート（ＥＣ）及びジメチルカーボネート（ＤＭＣ）（ＥＣとＤＭＣは体積比で１：１）の混合溶媒に１モル／リットルの濃度になるように溶解した溶液を入れ、試料電極１１、セパレータ１２及び対極１３を積層して配置し、さらに参照極１４を上部から吊るしてリチウム二次電池を作製して行った。なお、対極１３及び参照極１４には金属リチウムを使用し、セパレータ４にはポリエチレン微孔膜を使用した。得られたリチウム二次電池を用いて試料電極１１と対極１３の間に、試料電極の面積に対して、０．２ｍＡ／ｃｍ^{2}の定電流で５ｍＶ（Ｖｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^+$）まで充電し、１Ｖ（Ｖｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^+$）まで放電する試験を繰り返した。また、３０サイクル毎に対極の金属リチウムを新品に交換しながら繰り返し充放電を行った。表１に１サイクル目の放電容量、不可逆容量、１００サイクル目の放電容量を示す。
【００２３】
実施例２
平均粒径１０μｍのコークス粉末５０重量部と、ピッチ１５重量部と、炭化ケイ素５重量部と、コールタール１０重量部を混合し、２００℃で１時間撹拌した以外は実施例１と同様の方法で黒鉛成形体及び黒鉛粉末を作製した。表１に粉砕前の黒鉛成形体の密度、黒鉛粉末の平均粒径、比表面積、アスペクト比の測定結果を示す。
また、実施例１と同様の方法で充放電試験を実施した。表１に１サイクル目の放電容量、不可逆容量、１００サイクル目の放電容量を示す。
【００２４】
実施例３
平均粒径１０μｍのコークス粉末５０重量部と、ピッチ１５重量部と、炭化ケイ素２重量部と、コールタール１０重量部を混合し、２００℃で１時間撹拌した以外は実施例１と同様の方法で黒鉛成形体及び黒鉛粉末を作製した。表１に粉砕前の黒鉛成形体の密度、黒鉛粉末の平均粒径、比表面積、アスペクト比の測定結果を示す。
また、実施例１と同様の方法で充放電試験を実施した。表１に１サイクル目の放電容量、不可逆容量、１００サイクル目の放電容量を示す。
【００２５】
実施例４
平均粒径１０μｍのコークス粉末５０重量部と、ピッチ１５重量部と、炭化ケイ素１重量部と、コールタール１０重量部を混合し、２００℃で１時間撹拌した以外は実施例１と同様の方法で黒鉛成形体及び黒鉛粉末を作製した。表１に粉砕前の黒鉛成形体の密度、黒鉛粉末の平均粒径、比表面積、アスペクト比の測定結果を示す。
また、実施例１と同様の方法で充放電試験を実施した。表１に１サイクル目の放電容量、不可逆容量、１００サイクル目の放電容量を示す。
【００２６】
比較例１
平均粒径１０μｍのコークス粉末５０重量部と、ピッチ１５重量部と、コールタール１０重量部を混合し、２００℃で１時間撹拌した。次いで、この混合物を平均粒径２０μｍに粉砕し、該粉砕物を型に入れ冷間静水圧成形機（ＣＩＰ成形機）で直方体に成形した。次いでこの成形体を窒素雰囲気中で１０００℃で熱処理した後、ピッチ含浸を行い、この操

作を２回繰り返し、黒鉛前駆体とした。この黒鉛前駆体を窒素雰囲気中で１０００℃で熱処理したさらに窒素雰囲気下で３０００℃で熱処理し、高密度黒鉛成形体を得た。さらにこの黒鉛成形体を粉砕し、黒鉛粉末とした。
表１に粉砕前の黒鉛成形体の密度、黒鉛粉末の平均粒径、比表面積、アスペクト比の測定結果を示す。
また、実施例１と同様の方法で充放電試験を実施した。表１に１サイクル目の放電容量、不可逆容量、１００サイクル目の放電容量を示す。
【００２７】
比較例２
平均粒径１５μｍの天然黒鉛粉末５０重量部と、ピッチ１５重量部とコールタール２０重量部を混合し、２００℃で１時間撹拌した以外は実施例１と同様の方法で黒鉛成形体及び黒鉛粉末を作製した。表１に粉砕前の黒鉛成形体の密度、黒鉛粉末の平均粒径、比表面積、アスペクト比の測定結果を示す。
また、実施例１と同様の方法で充放電試験を実施した。表１に１サイクル目の放電容量、不可逆容量、１００サイクル目の放電容量を示す。
【００２８】
【表１】

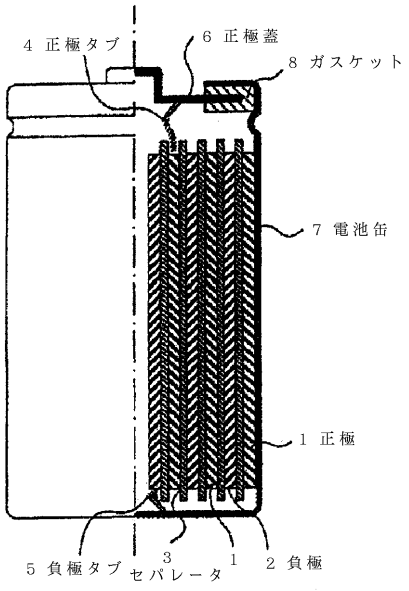
表　1

	実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	比較例１	比較例２
粉砕前の黒鉛成形体密度（g/cm³）	１．２５	１．３９	１．４８	１．５４	１．６５	１．７１
平均粒径（μm）	２０	２１	２２	２２	２０	２２
比表面積（m²/g）	２．８	３．４	３．８	４．９	８．３	８．５
アスペクト比	１．５	１．７	２．３	３．２	３．３	６．４
第一サイクル目放電容量（mAh/g）	３５３	３５２	３４８	３４３	３３５	３４８
第一サイクル目不可逆容量（mAh/g）	２８	３３	３４	４３	６３	６５
１００サイクル目放電容量（mAh/g）	３３８	３３５	３３７	３２５	２６８	２４３

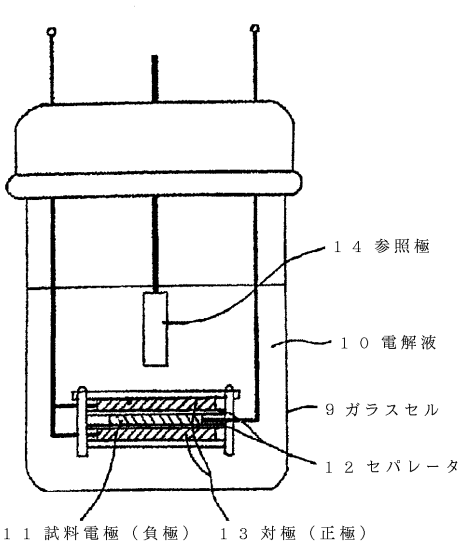
【００２９】
表１に示されるように、本発明になる黒鉛粉末は、比表面積及びアスペクト比が小さく、第一サイクル目の不可逆容量が小さく、さらにサイクル特性に優れたリチウム二次電池用負極として好適であることが示された。
【００３０】
【発明の効果】
請求項１及び２記載の製造法によれば、高容量で、第一サイクル目の不可逆容量が小さく、急速充放電特性に優れたリチウム二次電池に好適な黒鉛粉末が得られる。
請求項３記載の黒鉛粉末は、高容量で、第一サイクル目の不可逆容量が小さく、急速充放

電特性に優れたリチウム二次電池に好適なものである。
請求項４記載のリチウム二次電池用負極は、第一サイクル目の不可逆容量が小さく、急速充放電特性に優れるものである。
請求項５記載のリチウム二次電池は、第一サイクル目の不可逆容量が小さく、急速充放電特性に優れるものである。
【図面の簡単な説明】
【図１】円筒型リチウム二次電池の一部断面正面図である。
【図２】本発明の実施例で、充放電特性及び不可逆容量の測定に用いたリチウム二次電池の概略図である。
【符号の説明】
１　　正極
２　　負極
３　　セパレータ
４　　正極タブ
５　　負極タブ
６　　正極蓋
７　　電池缶
８　　ガスケット
９　　ガラスセル
１０　電解液
１１　試料電極（負極）
１２　セパレータ
１３　対極（正極）
１４　参照極

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]　　ＦＩ
　ＨＯ１Ｍ　10/40　　ＨＯ１Ｍ　10/40　　Ｚ

(72)発明者　藤田　淳
　　茨城県日立市鮎川町三丁目３番１号　日立化成工業株式会社　山崎工場内
(72)発明者　山田　和夫
　　茨城県日立市鮎川町三丁目３番１号　日立化成工業株式会社　山崎工場内

審査官　安齋　美佐子

(56)参考文献　特開平１０－００３９２２（ＪＰ，Ａ）
　　特開平１０－２８４０６２（ＪＰ，Ａ）
　　特開平０８－３３５４６１（ＪＰ，Ａ）
　　特開平０８－０９６７９８（ＪＰ，Ａ）
　　特開平０９－２３１９７４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
　　C01B 31/04　101
　　H01M　4/02
　　H01M　4/58
　　H01M　4/96
　　H01M 10/02
　　H01M 10/40