

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5771104号
(P5771104)

(45) 発行日 平成27年8月26日 (2015. 8. 26)

(24) 登録日 平成27年7月3日 (2015. 7. 3)

(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 B
HO 1 M 4/62 (2006. 01)	HO 1 M 4/36 E
HO 1 M 4/133 (2010. 01)	HO 1 M 4/62 Z
HO 1 G 11/30 (2013. 01)	HO 1 M 4/133

請求項の数 3 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-209413 (P2011-209413)	(73) 特許権者	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(22) 出願日	平成23年9月26日 (2011. 9. 26)	(74) 代理人	110000914 特許業務法人 安富国際特許事務所
(62) 分割の表示	特願2010-544164 (P2010-544164) の分割	(72) 発明者	豊川 卓也 茨城県つくば市和台32 積水化学工業株式会社内
原出願日	平成21年12月25日 (2009. 12. 25)	審査官	小森 重樹
(65) 公開番号	特開2012-38735 (P2012-38735A)		
(43) 公開日	平成24年2月23日 (2012. 2. 23)		
審査請求日	平成24年7月10日 (2012. 7. 10)		
(31) 優先権主張番号	特願2008-332326 (P2008-332326)		
(32) 優先日	平成20年12月26日 (2008. 12. 26)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2008-332327 (P2008-332327)		
(32) 優先日	平成20年12月26日 (2008. 12. 26)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極用炭素粒子及びリチウムイオン二次電池用負極材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウムと合金を形成する金属粒子を電極用炭素粒子に対して5~95重量%含有し、炭素からなる微細粒子が多数寄せ集まって形成されており、該微細粒子同士の間隙に互いに繋がった複数の孔が形成されている連胞中空構造を有し、前記リチウムと合金を形成する金属粒子は、前記連胞中空構造の複数の孔の内側に前記炭素からなる微細粒子に接触するようにして含有されており、電極用炭素粒子の平均粒子径が10nm~1mm、空隙率が5~95%であることを特徴とする電極用炭素粒子。

【請求項2】

請求項1記載の電極用炭素粒子とバインダー樹脂とを含有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料。

【請求項3】

黒鉛、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラフェン及びフラーレンからなる群より選択される少なくとも1種の導電助剤が配合されてい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料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電極材料に好適であり、リチウムイオン二次電池の負極材料として用いたときに高い充放電効率と耐久性とを発揮することができる電極用炭素粒子に関する。

【背景技術】

【0002】

炭素質の焼成体からなる炭素材料は、リチウムイオン二次電池、電気二重層キャパシタ、コンデンサ等の電極材料に用いられている。

例えば、リチウムイオン二次電池においては、負極活物質として炭素材料を用い、電池の充電時にはリチウムをイオン状態で炭素材料中に吸蔵（インターカレーション）し、放電時にはイオンとして放出（デインターカレーション）させるという“ロッキングチェア型”の電池構成を採用している。

【0003】

電子機器の小型化あるいは高性能化が急速に進み、リチウムイオン二次電池の更なる高エネルギー密度化に対する要望が高まっている。しかしながら、炭素材料を構成する黒鉛は理論的なリチウムの吸蔵放出容量が372mAh/gに限られているため、リチウムの吸蔵放出容量のより大きい負極材料が求められている。

10

【0004】

これに対して、充放電容量の低い炭素材料に代えて、ケイ素材料を用いる方法が検討されている。しかし、ケイ素材料は、充放電による体積変化が大きく、連続充放電を行うことにより電極材料が破損してしまうことがあるという問題があった。そこで、炭素-ケイ素複合材料も検討されている（例えば、特許文献1～4）。しかしながら、これらの炭素-ケイ素複合材料でも、依然として含有するケイ素の体積変化による材料の破損の問題は、

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2004-259475号公報

【特許文献2】特開2003-187798号公報

【特許文献3】特開2001-160392号公報

【特許文献4】特開2005-123175号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、電極材料に好適であり、リチウムイオン二次電池の負極材料として用いたときに高い充放電効率と耐久性とを発揮することができる電極用炭素粒子を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、リチウムと合金を形成する金属粒子を含有し、炭素からなる微細粒子が多数寄せ集まって形成されており、該微細粒子同士の間隙に互いに繋がった複数の孔が形成されている連胞中空構造を有する電極用炭素粒子である。

以下に本発明を詳述する。

【0008】

本発明の電極用炭素粒子の製造方法は、得られるポリマーとの相溶性の低いモノマー、得られるポリマーとの相溶性の低い有機溶剤、及び、リチウムと合金を形成する金属粒子を混合してモノマー含有混合物を調製する工程を有する（以下、「得られるポリマーとの相溶性の低い」を単に「相溶性の低い」ともいい、「リチウムと合金を形成する金属粒子」を単に「金属粒子」ともいう。）。

40

本明細書において「得られるポリマーとの相溶性の低い」とは、モノマー又は有機溶剤の溶解性パラメータ（SP値）とポリマーの溶解性パラメータ（SP値）との差が1.5以上あることを意味する。

また、本明細書において溶解性パラメータ（SP値）とは、Fedorovsの式により算出される値を意味する。

50

【0009】

上記相溶性の低いモノマーは、重合後に焼成することにより、得られる電極用炭素粒子の炭素成分を構成するものである。上記相溶性の低いモノマーを用いて、上記相溶性の低い有機溶剤と併用することにより、得られる電極用炭素粒子は、炭素からなる微細粒子が多数寄せ集まって形成されており、該微細粒子同士の間隙に互いに繋がった複数の孔が形成されている連胞中空構造を有するものとなる。

【0010】

上記相溶性の低いモノマーとしては、例えば、ジビニルベンゼン、塩化ビニル、アクリロニトリル等が挙げられる。

【0011】

上記相溶性の低い有機溶剤は、本発明の電極用炭素粒子の製造方法において中空剤の役割を果たすものである。

上記相溶性の低い有機溶剤は、上記相溶性の低いモノマーにあわせて適当な有機溶剤を選択する。例えば、上記相溶性の低いモノマーとしてジビニルベンゼンを用いる場合には、*n*-ヘプタン等の直鎖状炭化水素や、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素等が挙げられる。

【0012】

上記モノマー含有混合物中において、上記相溶性の低いモノマー100重量部に対する上記相溶性の低い有機溶剤の配合量の好ましい下限は5重量部、好ましい上限は75重量部である。上記有機溶剤の配合量が5重量部未満であると、得られる電極用炭素粒子の内部に十分な空隙が形成されず、連続充放電時のリチウムと合金を形成する金属の体積変化を吸収できずに電極用炭素粒子が破損しやすくなることがある。上記有機溶剤の配合量が75重量部を超えると、得られる電極用炭素粒子の強度が低くなったり、粒子形状を維持することが難しくなったりすることがある。上記有機溶剤の配合量のより好ましい下限は10重量部、より好ましい上限は70重量部である。

【0013】

上記金属粒子を構成するリチウムと合金を形成する金属は、例えば、ケイ素、錫、マグネシウム、チタン、バナジウム、カドミウム、セレン、鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、白金、硼素等が挙げられる。なかでも、特に高いリチウム吸蔵放出容量を発揮できることから、ケイ素又は錫が好適であり、ケイ素がより好適である。

【0014】

上記金属粒子の平均粒子径の好ましい上限は1 μ mである。上記平均粒子径が1 μ mを超えると、得られる電極用炭素粒子のリチウム吸蔵放出容量が低下することがある。

【0015】

上記金属粒子は、表面が顔料分散剤で処理されていることが好ましい。表面が顔料分散剤で処理されていることにより上記モノマー含有混合物中における分散性が向上する。

上記顔料分散剤としては、例えば、高分子量ポリエステル酸のアמידアミン塩、アクリル系重合体、脂肪族系多価カルボン酸、ポリエステルのアミン塩、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース等が挙げられる。

なお、上記顔料分散剤は、上記金属粒子とともに上記モノマー混合物中に添加されてもよい。

【0016】

上記モノマー含有混合物中において、上記相溶性の低いモノマー100重量部に対する上記金属粒子の配合量の好ましい下限は1重量部である。上記金属粒子の配合量が1重量部未満であると、得られる電極用炭素粒子は高いリチウム吸蔵放出容量を発揮できないことがある。上記金属粒子の配合量のより好ましい下限は5重量部である。上記金属粒子の配合量の上限は特に限定されない。上記金属粒子を大量に含有するほど、高いリチウム吸蔵放出容量を発揮できる電極用炭素粒子が得られる。ただし、上記金属粒子の配合量が多くなりすぎると、得られる電極用炭素粒子の導電性が不十分となることがある。上記金属粒子の配合量の好ましい上限は95重量部である。

10

20

30

40

50

【0017】

上記モノマー含有混合物は、重合開始剤を含有する。

上記重合開始剤としては、例えば、有機過酸化物、アゾ系化合物、金属イオンレドックス開始剤、光重合開始剤、過硫酸塩等の従来公知の重合開始剤を用いることができる。

上記モノマー含有混合物中の上記重合開始剤は必要量が配合されればよい。ただし、重合開始剤が少なすぎると上記モノマーが十分に重合せずに粒子が形成されないことがあり、過剰に配合されると分子量が上がらず、得られる電極用炭素粒子の後処理に支障があることがある。

【0018】

上記モノマー含有混合物は、必要に応じて他の添加剤を含有してもよい。例えば、黒鉛、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラフェン及びフラーレンからなる群より選択される少なくとも1種の導電助剤を更に含有してもよい。上記導電助剤を含有することにより、得られる電極用炭素粒子の導電性をより向上させることができる。なかでも、上記モノマー含有混合物が黒鉛を含有する場合には、導電助剤としての役割に加えて、放電容量の増大効果も期待できる。

10

【0019】

上記モノマー含有混合物を調製する方法としては、例えば、上記相溶性の低いモノマー、上記相溶性の低い有機溶剤、上記金属粒子、及び、必要に応じて添加する添加剤を混合し、超音波分散させる等の方法が挙げられる。

【0020】

本発明の電極用炭素粒子の製造方法は、上記モノマー含有混合物を水相に分散して、モノマー含有混合物の油滴が分散した懸濁液を調製する工程を有する。

上記水相を構成する水系媒体としては、例えば、水、アルコール、ケトン類等が挙げられる。

上記水系媒体は、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリビニルピロリドン、不溶性無機微粒子、高分子界面活性剤等の分散剤を含有することが好ましい。

20

【0021】

上記懸濁液を調製する方法としては、例えば、上記モノマー含有混合物を水系媒体に添加して、ホモジナイザー、静置型スタティックミキサー、超音波ミキサー、超音波ホモジナイザー、シラスポラスフィルター、攪拌羽根等の攪拌装置で攪拌する方法が挙げられる。

30

上記攪拌の条件により懸濁液中のモノマー含有混合物の油滴の大きさを制御することにより、得られる電極用炭素粒子の粒子径を調整することができる。

【0022】

本発明の電極用炭素粒子の製造方法は、上記懸濁液中の油滴を重合させて樹脂粒子を調製する工程を有する。

上記油滴を重合させて樹脂粒子を調製する際の重合条件は、例えば、上記懸濁液を窒素気流下、30～95℃、1～50時間程度攪拌する方法等が挙げられる。

得られた樹脂粒子は、懸濁液から分離され、水洗、乾燥、分級等の操作を経てその後の工程に供される。

40

【0023】

本発明の電極用炭素粒子の製造方法は、上記樹脂粒子を焼成する工程を有する。

上記焼成の条件は、樹脂粒子により適宜選択すればよい。焼成温度は、1000℃以下、1000～2500℃、2500℃以上の場合が考えられる。

焼成温度を1000℃以下とすると、得られる電極用炭素粒子をリチウムイオン二次電池負極材料に用いた場合に、極めて高いリチウム吸蔵放出容量を発揮することができ、高い出力を得ることができる。ただし、リチウムイオン二次電池の出力が不安定となることがある。

焼成温度を1000～2500℃とすると、得られる電極用炭素粒子をリチウムイオン二次電池負極材料に用いた場合に、安定した出力特性とサイクル寿命とを発揮することがで

50

きる。ただし、リチウム吸蔵放出容量は低くなり、高い出力のリチウムイオン二次電池は得られないことがある。

焼成温度を2500以上とすると、得られる電極用炭素粒子をリチウムイオン二次電池負極材料に用いた場合に、極めて高いリチウム吸蔵放出容量を発揮することができ、高い出力を得ることができる。

【0024】

本発明の電極用炭素粒子の製造方法により製造される電極用炭素粒子は、従来の炭素のみからなる炭素粒子に比べて高いリチウム吸蔵放出容量を有し、かつ、連続充放電を行っても破損しにくいという優れた性能を有する。

【0025】

本発明の電極用炭素粒子の製造方法により製造される電極用炭素粒子の構造を詳細に調査した結果、リチウムと合金を形成する金属粒子を含有し、炭素からなる微細粒子が多数寄せ集まって形成されており、該微細粒子同士の間隙に互いに繋がった複数の孔が形成されている連胞中空構造を有することが判った。該連胞中空構造を説明する模式図を図1に示した。

本発明の電極用炭素粒子の製造方法により製造された電極用炭素粒子1は、炭素からなる微細粒子11が多数寄せ集まって形成されており、該微細粒子11同士の間隙に互いに繋がった複数の孔12が形成されている。そして、互いに繋がった複数の孔12の内側に、炭素からなる微細粒子11に接触するようにしてリチウムと合金を形成する金属粒子13が含有されている。

【0026】

本発明の電極用炭素粒子の製造方法により製造される電極用炭素粒子は、このような連胞中空構造を有することにより、リチウムと合金を形成する金属粒子を含有して高いリチウム吸蔵放出容量を発揮できる一方で、連続充放電を行っても破損しにくいという優れた性能を発揮できるものと考えられる。本発明の電極用炭素粒子の製造方法により製造される電極用炭素粒子においても、連続充放電を行えばリチウムと合金を形成する金属粒子の体積変化は発生する。しかし、連胞中空構造を有することにより、該体積変化による応力を分散し吸収することができるため、破損するまでには至らないと考えられる。

リチウムと合金を形成する金属粒子を含有し、炭素からなる微細粒子が多数寄せ集まって形成されており、該微細粒子同士の間隙に互いに繋がった複数の孔が形成されている連胞中空構造を有する電極用炭素粒子もまた、本発明の1つである。

【0027】

本発明の電極用炭素粒子は、平均粒子径の下限が10nm、上限が1mmである。平均粒子径が10nm未満であると、本発明の電極用炭素粒子を製造する際の焼成時に合着が起こり、単粒子化が困難となることがあり、1mmを超えると、電極材料に成形する際に、所望の形状や大きさに成形できないことがある。平均粒子径の好ましい下限は1000nm、好ましい上限は500μmである。

【0028】

本発明の電極用炭素粒子は、上記リチウムと合金を形成する金属粒子の含有量の好ましい下限が1重量%である。上記金属粒子の含有量が1重量%未満であると、高いリチウム吸蔵放出容量を発揮できないことがある。上記金属粒子の含有量のより好ましい下限は5重量%である。

一方、金属粒子を大量に含有するほど、高いリチウム吸蔵放出容量を発揮できる。ただし、金属粒子の含有量が多くなりすぎると、連続充放電時の金属粒子の体積変化を吸収できずに、電極用炭素粒子が破損しやすくなることがある。上記金属粒子の含有量の好ましい上限は95重量%である。

【0029】

本発明の電極用炭素粒子の空隙率の好ましい下限は5%、好ましい上限は95%である。上記空隙率が5%未満であると、連続充放電時のリチウムと合金を形成する金属粒子の体積変化を十分に吸収できずに電極用炭素粒子が破損しやすくなることもあり、95%を超

10

20

30

40

50

えると、得られる炭素材料等の強度が低くなったり、炭素量が少なすぎて導電性が低下してしまったりすることがある。

なお、上記空隙率は、例えば、ピクノメーター法真密度測定器等により測定した比重から、アルキメデス法により算出することができる。

【0030】

本発明の電極用炭素粒子は、高いリチウム吸蔵放出容量を有し、かつ、連続充放電を行っても破損しにくいことから、電極材料、特にリチウムイオン二次電池用負極材料に好適に用いることができる。また、電気二重層キャパシタ用電極材料、コンデンサ用電極材料にも好適に用いることができる。

本発明の電極用粒子とバインダー樹脂とを含有するリチウムイオン二次電池用負極材料もまた、本発明の1つである。

10

【0031】

上記バインダー樹脂は、本発明の電極用炭素粒子同士を結合させる結着剤の役割を果たし、任意の形状に成形する役割を果たす。ただし、大量にバインダー樹脂を添加すると、得られるリチウムイオン二次電池用負極材料の導電性が低下する恐れがある。

上記バインダー樹脂は、例えば、ポリフッ化ビニリデン、スチレンブタジエンゴム等が挙げられる。

【0032】

本発明のリチウムイオン二次電池用負極材料は、黒鉛、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラフェン及びフラーレンからなる群より選択される少なくとも1種の導電助剤が更に配合されていることが好ましい。上記導電助剤が配合されていることにより、本発明のリチウムイオン二次電池用負極材料の導電性がより向上する。

20

【0033】

上記導電助剤の配合量の好ましい下限は1重量%、好ましい上限は90重量%である。上記導電助剤の配合量が1重量%未満であると、十分な導電性向上効果が得られないことがあり、90重量%を超えると、リチウム吸蔵容量が低下してしまうことがある。

なお、上記導電助剤をある程度以上配合すると、電極用炭素粒子同士を結合させる結着剤の役割を発揮することもできる。上記導電助剤が結着剤の役割を発揮する場合には、バインダー樹脂の配合量を低減させることができ、より高い導電性を発揮することができる。

【0034】

本発明のリチウムイオン二次電池用負極材料を製造する方法は、例えば、本発明の電極用炭素粒子、導電助剤、バインダー樹脂を混合して混合物を得た後、成型する方法等が挙げられる。

30

上記混合物は、容易に成型できるように、有機溶剤を含有してもよい。

上記有機溶剤は、上記バインダー樹脂を溶解可能な溶媒であればよく、例えば、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド等が挙げられる。

【発明の効果】

【0035】

本発明によれば、電極材料に好適であり、リチウムイオン二次電池の負極材料として用いたときに高い充放電効率と耐久性とを発揮することができる電極用炭素粒子を提供することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0036】

【図1】本発明の電極用炭素粒子の構造を説明する模式図である。

【図2】実施例14で作製した電極用炭素粒子の断面の電子顕微鏡写真である。

【図3】実施例14で作製した電極用炭素粒子の断面の電子顕微鏡写真(図3(a))及びEDS(Energy Dispersive X-Ray Spectrometer)元素マップ像(図3(b)は炭素元素像、図3(c)はケイ素元素像)である。

【発明を実施するための形態】

【0037】

50

以下に実施例を挙げて本発明の態様を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例にのみ限定されるものではない。

【0038】

(実施例1)

(1) 電極用炭素粒子の調製

油相成分として、モノマーであるジビニルベンゼン100重量部と、中空剤であるn-ヘプタン100重量部、金属粒子であるケイ素粒子(アルドリッチ社製シリコンナノパウダー)5重量部、顔料分散剤(楠本化成社製、DA-7301)5重量部を混合し、超音波分散した後、更に重合開始剤として有機過酸化物を添加し、モノマー混合物を調製した。一方、水相成分として、純水500重量部、分散剤としてポリビニルアルコールを5重量部混合した。

10

得られた油相成分と水相成分とを混合し、ホモジナイザーで攪拌分散して懸濁液を調製した。得られた懸濁液を窒素気流下、80℃で12時間、攪拌、保持し、重合した。重合により得られた粒子を、洗浄し、粒径に従って分級した後、乾燥して、樹脂粒子を得た。

得られた樹脂粒子を、大気雰囲気下、300℃で3時間熱処理した後、窒素雰囲気下、1000℃で3時間焼成して電極用炭素粒子を得た。

得られた電極用炭素粒子は、平均粒子径が20μm、粒子径のCv値が5%であった。なお、平均粒子径及びCv値は、電子顕微鏡(日立ハイテクノロジー社製、S-4300SE/N)を用いて任意の粒子約100個について観測することにより求めた。

【0039】

20

(2) リチウムイオン二次電池用負極材料の製造

得られた電極用炭素粒子100重量部に対して、導電助剤としてカーボンブラック(三菱化学社製、3230B)10重量部、バインダー樹脂としてポリフッ化ビニリデン10重量部、有機溶剤としてN-メチルピロリドンを混合して混合液を調製した。

得られた混合液を、厚さ18μmのCu箔の片面に塗布し、乾燥した後、プレスロールで加圧成形して負極シートを得た。得られた負極シートを直径14mmの円盤状に打抜き、リチウムイオン二次電池用負極材料を作製した。

【0040】

(実施例2~14)

粒子重合組成のうち油相成分の種類と量、重合粒子の処理条件及び負極剤組成のうち導電助剤の種類と量、バインダー樹脂量を表1~2のように変更した以外は実施例1と同様にして電極用粒子及びリチウムイオン二次電池用負極材料を得た。なお、カーボンナノチューブは昭和電工社製の多層カーボンナノチューブ、黒鉛はSECカーボン社製、SNO-3を使用した。

30

なお、実施例14で作製した電極用炭素粒子の断面の電子顕微鏡写真(倍率2万倍)を図2に示した。また、図3に、実施例14で作製した電極用炭素粒子の断面の電子顕微鏡写真(倍率10万倍、図3(a))及びEDS(Energy Dispersive X-Ray Spectrometer)元素マップ像(倍率10万倍、図3(b))は炭素元素像、図3(c)はケイ素元素像)を示した。

【0041】

40

(比較例1)

負極剤用粒子として黒鉛粒子(和光純薬社製、平均粒子径20μm、粒子径のCv値50%)を用いたこと以外は実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池用負極材料を得た。

【0042】

(比較例2)

負極剤用粒子として活性炭粒子(日本ノリット社製、Norit SX Plus、平均粒子径160μm、粒子径のCv値120%)を用いたこと以外は実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池用負極材料を得た。

【0043】

50

(比較例3)

負極剤用粒子としてケイ素粉末(アルドリッチ社製、シリコンナノパウダー)を用いたこと以外は実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池用負極材料を得た。

【0044】

(比較例4~7)

粒子重合組成、重合粒子の処理条件及び負極剤組成を表3のように変更した以外は実施例1と同様にして電極用粒子及びリチウムイオン二次電池用負極材料を得た。

【0045】

(評価)

実施例及び比較例で得られたリチウムイオン二次電池負極材料について、下記のように評価を行った。

10

結果を表1、表2及び表3に示した。

なお、比較例3は、評価を行おうとしたが、測定不能であった。

【0046】

(1)リチウムイオン二次電池の作製

実施例及び比較例で得られたリチウムイオン二次電池負極材料を用いてコイン型モデルセルを作製した。

即ち、リチウムイオン二次電池負極材料と直径16mmの対極リチウム金属とをセパレータを介して積層した。セパレータに電解液を含浸した後、これらを上部缶と下部缶によりガasketを介してかしめ付けた。上部缶と下部缶には、負極及び対極リチウムがそれぞれ

20

接触して導通がとられるようにした。
なお、セパレータとしては、厚さ25 μ m、直径24mmのポリエチレン製微孔膜を用い、電解液としては、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの体積比1:2の混合溶媒に、電解質としてLiPF₆を濃度1mol/Lとなるように溶解した溶液を用いた。

【0047】

(2)放電容量、充放電効率

充放電条件は、電圧、電流を0で4時間休止後、1Cに相当する電流で0.002Vまで電圧が低下した後、3時間保持し、充電した。10分間休止した後、電流0.2Cで電圧が3Vになるまで放電した。10分間休止した後、この放充電を繰り返した。その間の通

30

電量から充放電容量を求めた。
また、下記式から初期充放電効率(%)及び2サイクル目の充放電効率(%)を計算した。なお、この試験では、リチウムを負極材料へ吸蔵する過程を充電、離脱する過程を放電とした。

初期充放電効率(%)

$$= (\text{第1サイクルの放電容量} / \text{第1サイクルの充電容量}) \times 100$$

2サイクル目の充放電効率(%)

$$= (\text{第2サイクルの放電容量} / \text{第2サイクルの充電容量}) \times 100$$

【0048】

(3)サイクル特性

40

上記サイクルを10回繰り返し、下記式を用いてサイクル特性を計算した。

初期から10サイクル目の容量維持率(%)

$$= (\text{第10サイクルにおける放電容量} / \text{第1サイクルにおける放電容量}) \times 100$$

2サイクル目から10サイクル目の容量維持率(%)

$$= (\text{第10サイクルにおける放電容量} / \text{第2サイクルにおける放電容量}) \times 100$$

【0049】

【表1】

			実施例							
			1	2	3	4	5	6	7	
粒子重合組成 (重量部)	油相 (モノマー含有混合物)	モノマー	ジビニルベンゼン	100	100	100	100	50	100	100
			アクリロニトリル	-	-	-	-	50	-	-
			スチレン	-	-	-	-	-	-	-
		中空剤	ヘプタン	100	100	100	100	-	100	100
			トルエン	-	-	-	-	100	-	-
		金属粒子	ケイ素	5	10	10	20	5	10	20
		分散剤	DA7301	5	10	10	20	5	10	20
	導電助剤	カーボンナノチューブ	-	-	-	5	-	-	-	
		黒鉛	-	-	-	-	-	-	-	
	水相	媒体	水	500	500	500	500	500	500	500
分散剤		PVA	5	5	5	5	5	5	5	
重合粒子 処理条件	分級		あり	あり	あり	あり	あり	なし	なし	
	焼成温度(°C)		1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	
粒子性状	粒子構造		連胞 中空	連胞 中空	連胞 中空	連胞 中空	連胞 中空	連胞 中空	連胞 中空	
	粒子径(μm)		20	20	20	20	10	20	20	
	Cv値(%)		5	5	5	5	5	40	40	
負極剤 組成	粒子	電極用粒子	100	100	100	100	100	100	100	
		黒鉛	-	-	-	-	-	-	-	
		活性炭	-	-	-	-	-	-	-	
		ケイ素	-	-	-	-	-	-	-	
	導電助剤	カーボンブラック	10	-	-	-	10	10	10	
		カーボンナノチューブ	-	10	100	10	-	-	-	
	バインダ	ポリフッ化ビニリデン	10	10	-	10	10	10	10	
評価	初期放電容量(mAh/g)		670	1020	900	1710	680	1000	1700	
	初期充放電効率(%)		63	66	67	71	64	70	70	
	2サイクル目の放電容量(mAh/g)		665	1015	895	1700	675	990	1670	
	2サイクル目の充放電効率(%)		91	92	93	93	92	90	90	
	初期から10サイクル目の 容量維持率(%)		99	96	98	92	92	95	93	
	2サイクル目から10サイクル目の 容量維持率(%)		99	97	98	96	96	97	97	

【0050】

【表 2】

			実施例							
			8	9	10	11	12	13	14	
粒子重合組成 (重量部)	油相 (モノマー含有混合物)	モノマー	ジビニルベンゼン	100	100	100	100	50	100	100
			アクリロニトリル	-	-	-	-	50	-	-
			スチレン	-	-	-	-	-	-	-
		中空剤	ヘプタン	100	100	100	100	-	100	100
			トルエン	-	-	-	-	100	-	-
		金属粒子	ケイ素	5	10	10	20	10	10	20
		分散剤	DA7301	5	10	10	20	10	10	20
		導電助剤	カーボンナノチューブ	-	-	-	-	-	-	-
	黒鉛		10	10	10	20	10	20	20	
	水相	媒体	水	500	500	500	500	500	500	500
分散剤		PVA	5	5	5	5	5	5	5	
重合粒子 処理条件	分級		あり	あり	あり	あり	あり	なし	なし	
	焼成温度(°C)		1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	
粒子性状	粒子構造		連胞 中空	連胞 中空	連胞 中空	連胞 中空	連胞 中空	連胞 中空	連胞 中空	
	粒子径(μm)		20	20	20	20	10	20	20	
	Cv値(%)		5	5	5	5	5	40	40	
負極剤 組成	粒子	電極用粒子	100	100	100	100	100	100	100	
		黒鉛	-	-	-	-	-	-	-	
		活性炭	-	-	-	-	-	-	-	
		ケイ素	-	-	-	-	-	-	-	
	導電助剤	カーボンブラック	10	10	-	10	10	10	10	
		カーボンナノチューブ	-	-	100	-	-	-	-	
バインダ	ポリフッ化ビニリデン	10	10	-	10	10	10	10		
評価	初期放電容量(mAh/g)		680	1030	910	1730	1060	1000	1700	
	初期充放電効率(%)		65	67	70	72	68	70	70	
	2サイクル目の放電容量(mAh/g)		670	1020	900	1720	1050	990	1690	
	2サイクル目の充放電効率(%)		92	94	95	97	96	95	95	
	初期から10サイクル目の 容量維持率(%)		98	97	97	95	95	95	95	
	2サイクル目から10サイクル目の 容量維持率(%)		99	98	99	97	97	98	98	

【 0 0 5 1 】

【表 3】

				比較例						
				1	2	3	4	5	6	7
粒子重合組成 (重量部)	油相 (モノマー含有混合物)	モノマー	ジビニルベンゼン	/	100	50	50	100		
			アクリロトリル		-	-	-	-		
			スチレン		-	50	50	-		
		中空剤	ヘプタン		100	-	-	-		
			トルエン		-	-	-	-		
		金属粒子	ケイ素		-	-	-	10		
	分散剤	DA7301	-		-	-	10			
	導電助剤	カーボンナノチューブ	-		-	-	-			
		黒鉛	-		-	-	-			
	水相	媒体	水		500	500	500	500		
分散剤		PVA	5	5	5	5				
重合粒子 処理条件	分級		あり	なし	なし	あり				
	焼成温度(°C)		1000	800	2000	1000				
粒子性状	粒子構造		連胞 中空	中実	中実	中実				
	粒子径(μm)		20	20	20	20				
	Cv値(%)		5	40	40	5				
負極剤 組成	粒子	電極用粒子	-	-	-	100	100	100	100	
		黒鉛	100	-	-	-	-	-	-	
		活性炭	-	100	-	-	-	-	-	
		ケイ素	-	-	100	-	-	-	-	
	導電助剤	カーボンブラック	10	10	10	10	10	10	-	
		カーボンナノチューブ	-	-	-	-	-	-	10	
バインダ	ホリフツ化ビニリデン	10	10	10	10	10	10	10		
評価	初期放電容量(mAh/g)		300	220	-	280	270	300	990	
	初期充放電効率(%)		71	70	-	70	70	70	70	
	2サイクル目の放電容量(mAh/g)		300	215	-	275	265	295	980	
	2サイクル目の充放電効率(%)		96	94	-	94	93	93	93	
	初期から10サイクル目の 容量維持率(%)		90	85	-	85	60	61	42	
	2サイクル目から10サイクル目の 容量維持率(%)		90	86	-	86	62	63	50	

【産業上の利用可能性】

【0052】

本発明によれば、電極材料に好適であり、リチウムイオン二次電池の負極材料として用いたときに高い充放電効率と耐久性とを発揮することができる電極用炭素粒子を提供することができる。

【符号の説明】

【0053】

10

20

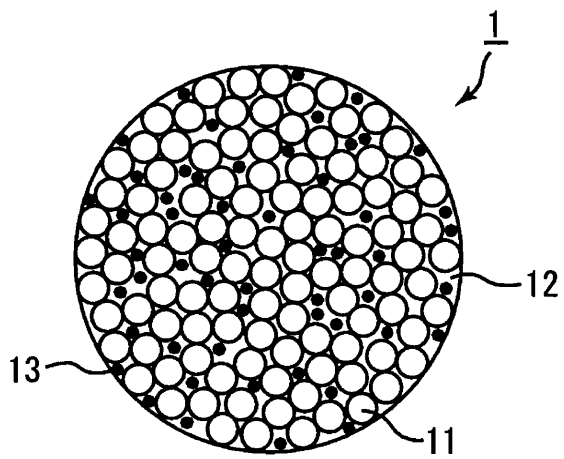
30

40

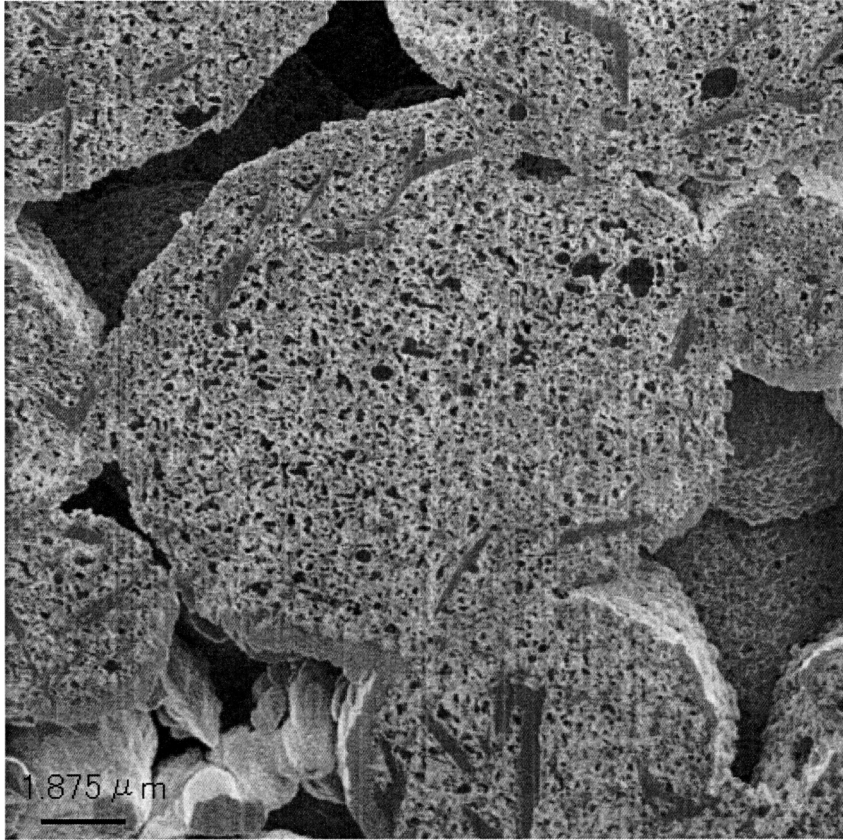
50

- 1 本発明の電極用炭素粒子
- 1 1 炭素からなる微細粒子
- 1 2 互いに繋がった複数の孔
- 1 3 リチウムと合金を形成する金属

【図1】

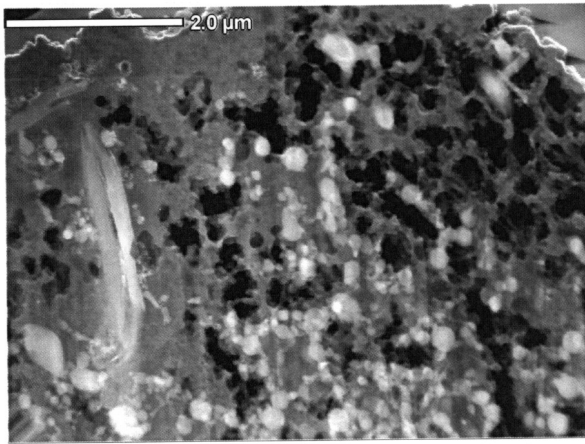


【 図 2 】

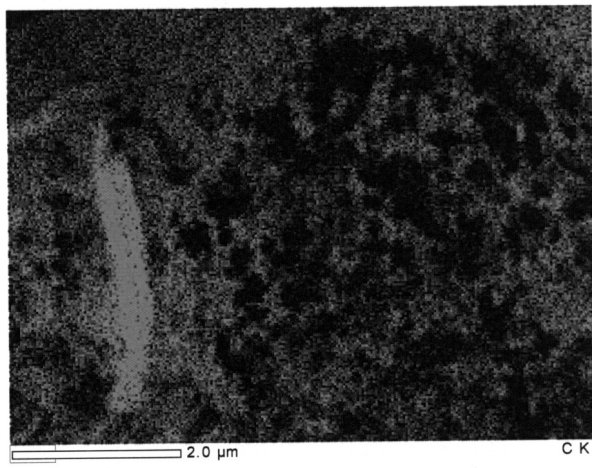


【 図 3 】

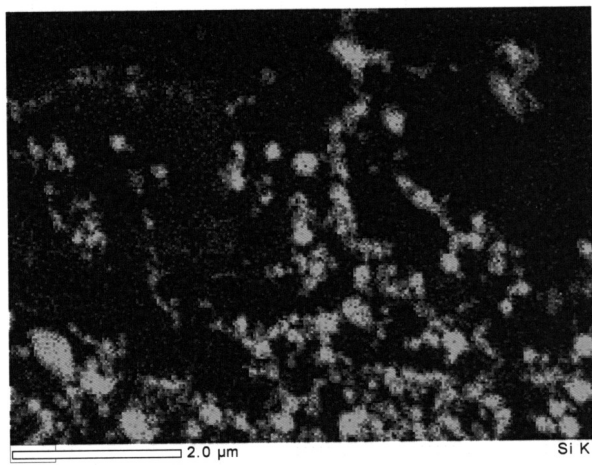
(a)



(b)



(c)



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 0 1 G 11/30

(31)優先権主張番号 特願2009-186727(P2009-186727)

(32)優先日 平成21年8月11日(2009.8.11)

(33)優先権主張国 日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2009-186728(P2009-186728)

(32)優先日 平成21年8月11日(2009.8.11)

(33)優先権主張国 日本国(JP)

(56)参考文献 特開2006-216277(JP,A)

特開2005-051125(JP,A)

特開2004-349056(JP,A)

特開2008-277232(JP,A)

特開2009-026760(JP,A)

特開2005-078935(JP,A)

特開2008-166155(JP,A)

特開2007-320841(JP,A)

特開2009-289417(JP,A)

特表2008-526664(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 4 / 5 8 7

H 0 1 M 4 / 1 3 3

H 0 1 M 4 / 3 6

H 0 1 M 4 / 6 2

H 0 1 G 1 1 / 3 0