



(10) 授权公告号 CN 114080702 B

(45) 授权公告日 2024. 09. 13

(21) 申请号 202180003562.X

(22) 申请日 2021.02.12

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114080702 A

(43) 申请公布日 2022.02.22

(30) 优先权数据

2020-027822 2020.02.21 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.11.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/005348 2021.02.12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/166812 JA 2021.08.26

(73) 专利权人 杰富意化学株式会社

地址 日本东京都

专利权人 杰富意钢铁株式会社

(72) 发明人 山地辽太 间所靖 小比贺基治

松崎晃 增冈弘之 须藤干人

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

专利代理师 王轩

(51) Int.Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/587 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 106663808 A, 2017.05.10

审查员 邵囡

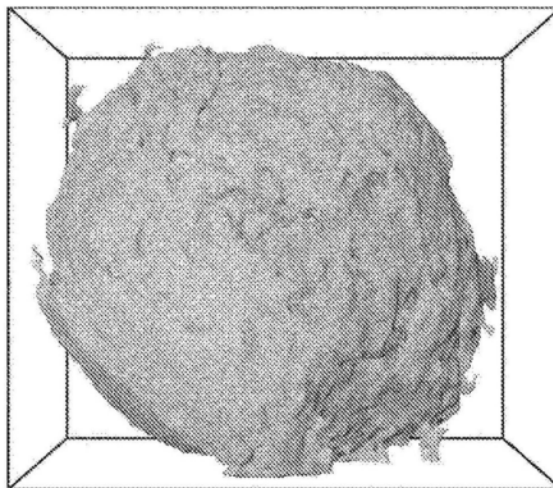
权利要求书1页 说明书15页 附图7页

(54) 发明名称

球状化石墨、包覆球状化石墨、锂离子二次
电池用负极及锂二次电池

(57) 摘要

本发明提供在作为锂离子二次电池的负极材料使用时输出特性优异的球状化石墨。上述球状化石墨在使用X射线CT而得到的初级粒子的粒度分布中,等效球直径为 $0.8\mu\text{m}$ 以下的初级粒子的体积比率为40.0%以下,而且等效球直径为 $1.5\mu\text{m}$ 以上且 $3.0\mu\text{m}$ 以下的初级粒子的体积比率为13.0%以上。



1. 一种球状化石墨,其在使用X射线CT而得到的初级粒子的粒度分布中,等效球直径为 $0.8\mu\text{m}$ 以下的初级粒子的体积比率为 5.0% 以上且 40.0% 以下,而且等效球直径为 $1.5\mu\text{m}$ 以上且 $3.0\mu\text{m}$ 以下的初级粒子的体积比率为 13.0% 以上且 60.0% 以下,

所述球状化石墨的平均次级粒径为 $5.0\mu\text{m}$ 以上且 $15.0\mu\text{m}$ 以下,比表面积为 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $15.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下,

所述球状化石墨用作锂离子二次电池的负极材料。

2. 根据权利要求1所述的球状化石墨,其在使用X射线CT而得到的次级粒子的粒子形状分布中,球状的次级粒子的体积比率为 14.0% 以上且 50.0% 以下,而且棒状的次级粒子的体积比率为 5.0% 以上且 34.0% 以下。

3. 根据权利要求1或2所述的球状化石墨,其是将天然石墨球状化而成的。

4. 一种包覆球状化石墨,其含有:权利要求1~3中任一项所述的球状化石墨、以及包覆所述球状化石墨的碳质。

5. 根据权利要求4所述的包覆球状化石墨,其平均次级粒径为 $5.0\mu\text{m}$ 以上且 $50.0\mu\text{m}$ 以下,比表面积为 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $10.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

6. 根据权利要求4或5所述的包覆球状化石墨,其中,与孔径为 7.8nm 以上且 36.0nm 以下的细孔相对应的孔容为 $0.015\text{cm}^3/\text{g}$ 以上且 $0.028\text{cm}^3/\text{g}$ 以下。

7. 一种锂离子二次电池用负极,其含有权利要求4~6中任一项所述的包覆球状化石墨。

8. 一种锂离子二次电池,其具有权利要求7所述的负极。

球状化石墨、包覆球状化石墨、锂离子二次电池用负极及锂二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及球状化石墨、包覆球状化石墨、锂离子二次电池用负极及锂二次电池。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池具有负极、正极及非水电解质作为主要的构成要素。通过使锂离子在放电过程及充电过程中在负极和正极之间移动,从而作为二次电池发挥作用。

[0003] 以往,作为锂离子二次电池的负极材料,有时使用经球状化的石墨(球状化石墨)(专利文献1)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2014-146607号公报

发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

[0008] 对于锂离子二次电池的负极材料,有时要求输出特性优异(输出电阻小)。

[0009] 特别是预计未来锂离子二次电池会更多地搭载于汽车(混合动力汽车、电动汽车等)。例如,在汽车突然启动时,要求更优异的输出特性。

[0010] 因此,本发明的目的在于提供在作为锂离子二次电池的负极材料使用时输出特性优异的球状化石墨。

[0011] 用于解决课题的方法

[0012] 本发明人等进行了深入研究,结果发现:通过采用下述构成而可实现上述目的,完成了本发明。

[0013] 即,本发明提供以下的[1]~[9]。

[0014] [1]一种球状化石墨,其在使用X射线CT而得到的初级粒子的粒度分布中,等效球直径为 $0.8\mu\text{m}$ 以下的初级粒子的体积比率为40.0%以下,而且等效球直径为 $1.5\mu\text{m}$ 以上且 $3.0\mu\text{m}$ 以下的初级粒子的体积比率为13.0%以上。

[0015] [2]根据上述[1]所述的球状化石墨,其在使用X射线CT而得到的次级粒子的粒子形状分布中,球状的次级粒子的体积比率为14.0%以上,而且棒状的次级粒子的体积比率为34.0%以下。

[0016] [3]根据上述[1]或[2]所述的球状化石墨,其平均次级粒径为 $5.0\mu\text{m}$ 以上且 $15.0\mu\text{m}$ 以下,比表面积为 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $15.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0017] [4]根据上述[1]~[3]中任一项所述的球状化石墨,其是将天然石墨球状化而成的。

[0018] [5]一种包覆球状化石墨,其含有:上述[1]~[4]中任一项所述的球状化石墨、以及包覆所述球状化石墨的碳质。

[0019] [6]根据上述[5]所述的包覆球状化石墨,其平均次级粒径为 $5.0\mu\text{m}$ 以上且 $50.0\mu\text{m}$ 以下,比表面积为 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $10.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0020] [7]根据上述[5]或[6]所述的包覆球状化石墨,其中,与孔径为 7.8nm 以上且 36.0nm 以下的细孔相对应的孔容为 $0.015\text{cm}^3/\text{g}$ 以上且 $0.028\text{cm}^3/\text{g}$ 以下。

[0021] [8]一种锂离子二次电池用负极,其含有上述[5]~[7]中任一项所述的包覆球状化石墨。

[0022] [9]一种锂离子二次电池,其具有上述[8]所述的负极。

[0023] 发明的效果

[0024] 根据本发明,可以提供在作为锂离子二次电池的负极材料使用时输出特性优异的球状化石墨。

附图说明

[0025] 图1A是球状粒子的三维图像。

[0026] 图1B是从与图1A不同的角度观察到的球状粒子的三维图像。

[0027] 图1C是从与图1A~B不同的角度观察到的球状粒子的三维图像。

[0028] 图1D是从与图1A~C不同的角度观察到的球状粒子的三维图像。

[0029] 图2A是棒状粒子的三维图像。

[0030] 图2B是从与图2A不同的角度观察到的棒状粒子的三维图像。

[0031] 图2C是从与图2A~B不同的角度观察到的棒状粒子的三维图像。

[0032] 图2D是从与图2A~C不同的角度观察到的棒状粒子的三维图像。

[0033] 图3A是其它次级粒子的三维图像。

[0034] 图3B是从与图3A不同的角度观察到的其它次级粒子的三维图像。

[0035] 图3C是从与图3A~B不同的角度观察到的其它次级粒子的三维图像。

[0036] 图3D是从与图3A~C不同的角度观察到的其它次级粒子的三维图像。

[0037] 图4是实施例及比较例中为了评价电池特性而制作的评价电池的剖面图。

[0038] 符号说明

[0039] 1:外装盖

[0040] 2:负极

[0041] 3:外装罐

[0042] 4:正极

[0043] 5:隔板

[0044] 6:绝缘气垫

[0045] 7a:集电体

[0046] 7b:集电体

具体实施方式

[0047] [球状化石墨]

[0048] 对于本发明的球状化石墨而言,在使用X射线CT而得到的初级粒子的粒度分布中,等效球直径为 $0.8\mu\text{m}$ 以下的初级粒子(以下也称为“微粒”)的体积比率为40.0%以下,而且

等效球直径为 $1.5\mu\text{m}$ 以上且 $3.0\mu\text{m}$ 以下的初级粒子(以下也称为“粗粒”)的体积比率为13.0%以上。

[0049] 通过使用本发明的球状化石墨作为锂离子二次电池的负极材料,可使输出特性优异。可以推测这是由于,通过使微粒及粗粒成为上述比例,从而使锂离子变得容易进出。

[0050] 〈微粒及粗粒〉

[0051] 如上所述,本发明的球状化石墨的微粒的体积比率为40.0%以下,且粗粒的体积比率为13.0%以上。

[0052] 从输出特性更优异的理由出发,微粒的体积比率优选为39.0%以下,更优选为34.0%以下,进一步优选为28.0%以下,特别优选为23.0%以下。

[0053] 另一方面,微粒的体积比率的下限没有特别限定,例如为5.0%以上,优选为10.0%以上,更优选为13.0%以上,进一步优选为15.0%以上。

[0054] 从输出特性更优异的理由出发,粗粒的体积比率优选为14.0%以上,更优选为18.0%以上,进一步优选为21.0%以上,特别优选为25.0%以上。

[0055] 另一方面,粗粒的体积比率的上限没有特别限定,例如为60.0%以下,优选为50.0%以下,更优选为40.0%以下,进一步优选为35.0%以下,特别优选为32.0%以下。

[0056] 《初级粒子的粒度分布》

[0057] 对求出构成球状化石墨的初级粒子的粒度分布的方法进行说明。

[0058] 为了掌握初级粒子的大小,需要以非破坏且高分辨率的方式对球状化石墨进行可视化。因此,通过利用了辐射光源的X射线CT(计算机断层扫描)来观察球状化石墨。更详细而言,通过SPring-8的射束线(BL24XU)在以下的条件下实施投影型X射线CT。

[0059] • X射线能量:8keV

[0060] • 图像分辨率:1248(H) × 2048(W) 像素

[0061] • 有效像素尺寸:68nm/像素

[0062] • 曝光时间:0.5秒钟

[0063] • 投影图像的拍摄张数:1200张

[0064] • Defocus:0.3mm

[0065] 将作为试样的球状化石墨填充于石英玻璃毛细管(内径:约0.1mm)中,供于X射线CT。

[0066] 在拍摄了球状化石墨的投影图像后,再构建成截面切片图像。接着,使用作为市售的图像分析软件的ExFact VR(Nihon Visual Science公司制)的Watershed Analysis功能,将相邻的初级粒子彼此分割并单独地进行识别,计算出各初级粒子的体积。进而,对于各初级粒子,根据得到的体积求出等效球直径。通过将各初级粒子的数据(横轴:等效球直径,纵轴:各初级粒子的相对于总体积的体积比率)绘制于图表,从而求出初级粒子的粒度分布。

[0067] 〈球状及棒状〉

[0068] 对于本发明的球状化石墨而言,从输出特性更优异的理由出发,在使用X射线CT而得到的次级粒子的粒子形状分布中,优选球状的次级粒子(以下也称为“球状粒子”)的体积比率优选为14.0%以上、且棒状的次级粒子(以下也称为“棒状粒子”)的体积比率为34.0%以下。

[0069] 从输出特性更优异的理由出发,球状粒子的体积比率优选为16.0%以上,更优选为18.0%以上,进一步优选为20.0%以上。

[0070] 另一方面,球状粒子的体积比率的上限没有特别限定,例如为50.0%以下,优选为40.0%以下,更优选为30.0%以下,进一步优选为25.0%以下,特别优选为23.0%以下。

[0071] 从输出特性更优异的理由出发,棒状粒子的体积比率优选为30.0%以下,更优选为28.0%以下,进一步优选为25.0%以下。

[0072] 另一方面,棒状粒子的体积比率的下限没有特别限定,例如为5.0%以上,优选为10.0%以上,更优选为15.0%以上,进一步优选为20.0%以上。

[0073] 《次级粒子的粒子形状分布》

[0074] 对求出构成球状化石墨的次级粒子的粒子形状分布的方法进行说明。

[0075] 为了掌握次级粒子的形状,需要以非破坏且高分辨率的方式对球状化石墨进行可视化。因此,通过利用了辐射光源的X射线CT来观察球状化石墨。更详细而言,通过SPring-8的射束线(BL24XU)在以下的条件下实施投影型X射线CT。

[0076] • X射线能量:20keV

[0077] • 图像分辨率:2048(H) × 2048(W) 像素

[0078] • 有效像素尺寸:325nm/像素

[0079] • 曝光时间:0.1秒钟

[0080] • 投影图像的拍摄张数:1800张

[0081] • 试样与检测器之间的距离:10mm

[0082] 将作为试样的球状化石墨填充于硼硅酸盐玻璃毛细管(内径:约0.6mm)中,供于X射线CT。

[0083] 在拍摄了球状化石墨的投影图像后,再构建成截面切片图像。接着,使用作为市售的图像分析软件的ExFact VR(Nihon Visual Science公司制)的Watershed Analysis功能,将相邻的次级粒子彼此分割并单独地进行识别,计算出各次级粒子的体积。

[0084] 接着,对于各次级粒子,设定3个彼此正交的惯性主轴,求出各自的重心矩。在3个重心矩中,将最大的设为L、最小的设为S、中间的设为M。依据以下的定义,将各次级粒子的粒子形状分类为球状、棒状及其它。

[0085] 球状: $S/L \geq 0.5$ 、且 $M/L \geq 0.5$

[0086] 棒状: $S/L < 0.5$ 、且 $M/L < 0.5$

[0087] 相对于各次级粒子的总体积,求出分类为球状的次级粒子(球状粒子)的体积比率、以及分类为棒状的次级粒子(棒状粒子)的体积比率。由此,求出次级粒子的形状分布。

[0088] 这里,示出对次级粒子的X射线CT数据进行图像分析而得到的三维图像的例子。

[0089] 图1A~D是球状粒子($S/L=0.79$ 、 $M/L=0.91$)的三维图像。

[0090] 图2A~D是棒状粒子($S/L=0.11$ 、 $M/L=0.19$)的三维图像。

[0091] 图3A~D是其它的次级粒子(椭球体状的粒子)($S/L=0.22$ 、 $M/L=0.88$)的三维图像。

[0092] 在图1A~D中,观察了同一个次级粒子,且观察角度各不相同。这在图2A~D及图3A~D中也是同样的。

[0093] 〈平均次级粒径〉

[0094] 本发明的球状化石墨的平均次级粒径(也简称为“平均粒径”)优选为 $5.0\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $6.5\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $7.0\mu\text{m}$ 以上。

[0095] 另一方面,本发明的球状化石墨的平均粒径优选为 $15.0\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $14.0\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $12.0\mu\text{m}$ 以下,特别优选为 $10.0\mu\text{m}$ 以下,最优选为 $9.8\mu\text{m}$ 以下。

[0096] 平均粒径是使用激光衍射式粒度分布计(SEISHIN ENTERPRISE公司制、LMS2000e)求出的粒度分布的累积频率以体积百分率计为50%的粒径。

[0097] 〈比表面积〉

[0098] 本发明的球状化石墨的比表面积优选为 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上,更优选为 $7.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上,进一步优选为 $9.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

[0099] 另一方面,本发明的球状化石墨的比表面积优选为 $15.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下,更优选为 $13.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下,进一步优选为 $11.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下,特别优选为 $10.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0100] 比表面积是依据JIS Z 8830:2013“基于气体吸附的粉末(固体)的比表面积测定方法”测得的BET比表面积。具体而言,将试样在 50°C 下预干燥,接着,通入30分钟氮气后,使用MONOSORB(Quantachrome Instruments Japan公司制)通过基于氮气吸附的BET1点法求出。

[0101] [球状化石墨的制造方法]

[0102] 作为制造本发明的球状化石墨的方法,没有特别限定,例如可列举出将原料加工成球状的方法。

[0103] 这里,原料是具有除球状(包括椭球体状)以外的形状的石墨,例如为鳞片状的石墨。石墨可以是天然石墨和人造石墨中的任一者,从结晶性高等原因出发,优选为天然石墨。

[0104] 更具体而言,例如可列举出:在粘接剂、树脂等制粒助剂的共存下将原料混合的方法;在不使用制粒助剂的情况下对原料施加机械性外力的方法;组合使用两者的方法;等。

[0105] 其中,优选为在不使用制粒助剂的情况下对原料施加机械性外力的方法。以下,对该方法更详细地进行说明。

[0106] 更详细而言,通过使用粉碎装置对原料(例如,鳞片状的石墨)施加机械性外力,从而进行粉碎及制粒。由此,将原料球状化,得到球状化石墨。

[0107] 作为粉碎装置,例如可列举出:旋转球磨机、Counter Jet Mill(Hosokawa Micron公司制)、Current Jet(Nisshin Engineering公司制)、Hybridization System(株式会社奈良机械制作所制)、CF粉碎机(宇部兴产株式会社制)、Mechano Fusion System(Hosokawa Micron公司制)、THETA COMPOSER(德寿工作所株式会社制)等,其中,优选为Hybridization System(株式会社奈良机械制作所制)。

[0108] 在本发明中,优选在将多台粉碎装置串联配置后,使原料连续地通过这些多台粉碎装置。即,优选以在使原料通过1台粉碎装置后立即用接下来的粉碎装置进行粉碎及制粒的方式串联配置多台粉碎装置。

[0109] 此时,粉碎装置的台数例如为2台以上,优选为3台以上,更优选为4台以上,进一步优选为5台以上,特别优选为6台以上。

[0110] 另一方面,粉碎装置的台数优选为10台以下,更优选为8台以下,进一步优选为7台以下。

[0111] 在1台粉碎装置中,对原料进行粉碎及制粒的时间(以下也称为“粉碎时间”)优选为8分钟以上,更优选为13分钟以上,进一步优选为18分钟以上。

[0112] 另一方面,1台粉碎装置的粉碎时间优选为60分钟以下,更优选为50分钟以下,进一步优选为40分钟以下。

[0113] 粉碎装置的台数与1台粉碎装置的粉碎时间之积(以下也称为“总粉碎时间”)优选为30分钟以上,更优选为50分钟以上,进一步优选为90分钟以上。

[0114] 另一方面,总粉碎时间优选为180分钟以下,更优选为160分钟以下。

[0115] 粉碎装置通常内置转子。

[0116] 各粉碎装置中的转子的圆周速度优选为30m/秒以上,更优选为40m/秒以上,进一步优选为60m/秒以上。

[0117] 另一方面,各粉碎装置中的转子的圆周速度优选为100m/秒以下,更优选为80m/秒以下。

[0118] 为了对原料赋予剪切力及压缩力,优选填充于各粉碎装置中的原料的量少。

[0119] [包覆球状化石墨]

[0120] 本发明的包覆球状化石墨含有球状化石墨、以及包覆该球状化石墨的碳质。另外,球状化石墨为上述的本发明的球状化石墨。

[0121] 〈碳质的含量〉

[0122] 本发明的包覆球状化石墨中的碳质的含量优选为1.0质量%以上,更优选为3.0质量%以上,进一步优选为8.0质量%以上,特别优选为10.0质量%以上。

[0123] 碳质的含量为该范围时,球状化石墨的活性边缘面容易被包覆,初始充放电效率优异。

[0124] 另一方面,本发明的包覆球状化石墨中的碳质的含量优选为30.0质量%以下,更优选为25.0质量%以下,进一步优选为20.0质量%以下,特别优选为15.0质量%以下。

[0125] 碳质的含量为该范围时,放电容量低的碳质相对减少,放电容量优异。

[0126] 另外,碳质的含量为该范围时,后述的碳质前体的用量减少,因此,在后述的混合及烧成时不易发生熔粘,可抑制最终得到的碳质的裂纹、剥离,初始充放电效率优异。

[0127] 对于碳质的含量而言,只要包覆球状化石墨的整体的平均值为上述范围内即可。不需要使每个包覆球状化石墨全部在上述范围内,可以部分地包含上述范围以外的包覆球状化石墨。

[0128] 对于碳质的含量,在与将球状化石墨和碳质前体的混合物进行烧成时的条件相同的条件下仅对碳质前体进行烧成,根据该残碳量求出。

[0129] 〈平均次级粒径〉

[0130] 本发明的包覆球状化石墨的平均次级粒径(平均粒径)优选为5.0 μm 以上,更优选为7.0 μm 以上,

[0131] 另一方面,本发明的包覆球状化石墨的平均粒径优选为50.0 μm 以下,更优选为30.0 μm 以下,进一步优选为20.0 μm 以下。

[0132] 〈比表面积〉

[0133] 本发明的包覆球状化石墨的比表面积优选为0.5 m^2/g 以上,更优选为1.5 m^2/g 以上,进一步优选为3.0 m^2/g 以上,特别优选为4.0 m^2/g 以上。

[0134] 另一方面,本发明的包覆球状化石墨的比表面积优选为 $10.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下,更优选为 $8.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下,进一步优选为 $7.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下,特别优选为 $5.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0135] 〈孔容〉

[0136] 作为包覆球状化石墨的与伴随锂的吸留及释放的电阻相关的指标,本发明人等着眼于根据氮吸附等温线通过DFT(Density Functional Theory)法计算出的孔容。

[0137] 在此基础上,本发明人等发现,与孔径小于 7.8nm 的细孔相对应的孔容来自于无定形碳,难以对伴随锂的吸留及释放的电阻有所帮助。另外,本发明人等发现,与孔径为 7.8nm 以上且 36.0nm 以下的细孔相对应的孔容是与电阻相关的良好指标。

[0138] 具体而言,从输出特性更优异的理由出发,在本发明的包覆球状化石墨中,与孔径为 7.8nm 以上且 36.0nm 以下的细孔相对应的孔容(以下,为了方便也称为“孔容V”)优选为 $0.015\text{cm}^3/\text{g}$ 以上,更优选为 $0.016\text{cm}^3/\text{g}$ 以上,

[0139] 从同样的理由出发,本发明的包覆球状化石墨的孔容V优选为 $0.028\text{cm}^3/\text{g}$ 以下,更优选为 $0.026\text{cm}^3/\text{g}$ 以下,进一步优选为 $0.023\text{cm}^3/\text{g}$ 以下。

[0140] 基于DFT法的孔容的测定基于JIS Z 8831-2(基于气体吸附的中孔及大孔的测定方法)和JIS Z 8831-3(基于气体吸附的微孔的测定方法)而求出。此时,从相对压力 $5 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 开始进行孔容的测定。

[0141] [包覆球状化石墨的制造方法]

[0142] 作为制造本发明的包覆球状化石墨的方法,没有特别限定,例如可适宜列举出:在作为芯材的本发明的球状化石墨中加入碳质前体并混合,然后进行烧成的方法。根据该方法,碳质前体经过混合及烧成而成为包覆芯材(球状化石墨)的碳质。即,可得到包覆球状化石墨。

[0143] 以下,对该方法详细地进行说明。

[0144] 〈碳质前体〉

[0145] 作为碳质前体,可示例出:与石墨相比结晶性低,且即使进行石墨化所需的高温处理也不能成为石墨结晶的碳材料、即沥青类和/或树脂类。

[0146] 作为沥青类,例如可列举出:煤焦油、焦油轻油、焦油中油、焦油重油、萘油、蒽油、煤焦油沥青、沥青油、中间相沥青、氧交联石油沥青、重油等。

[0147] 作为树脂类,例如可列举出:聚乙烯醇、聚丙烯酸等热塑性树脂;酚醛树脂、呋喃树脂等热固性树脂;等。

[0148] 从成本方面的观点出发,碳质前体优选不包含树脂类而仅由沥青类构成。作为这样的碳质前体,例如可适宜列举出煤焦油沥青为80质量%以上的碳质前体。

[0149] 〈混合〉

[0150] 将芯材(球状化石墨)与碳质前体进行混合。混合比率优选为在最终得到的包覆球状化石墨中碳质达到上述含量的混合比率。

[0151] 混合的方法只要能够均质地混合即可,没有特别限定,可以使用公知的混合方法。例如可列举出:使用具有加热器、热介质等加热机构的双螺杆式捏合机等进行加热混合的方法。

[0152] 进行混合时的气体氛围没有特别限定,例如为空气氛围。

[0153] 进行混合时的温度(混合温度)优选为 5°C 以上,更优选为 10°C 以上,进一步优选为

25℃以上。另一方面,混合温度优选为150℃以下,更优选为100℃以下,进一步优选为60℃以下。

[0154] 〈烧成〉

[0155] 对通过上述的混合而得到的混合物进行烧成。

[0156] 烧成的方法没有特别限定,为了防止烧成时的氧化,优选在非活性气体氛围中进行烧成。此时,优选使用管状炉。

[0157] 对于进行烧成时的气体氛围,作为非氧化气体氛围,可以示例出氩气氛围、氦气氛围、氮气氛围等。

[0158] 进行烧成时的温度(烧成温度)优选为700℃以上,更优选为900℃以上,另一方面,烧成温度优选为2000℃以下,更优选为1300℃以下,进一步优选为1200℃以下。

[0159] 具体而言,例如,优选在氮气流中以700℃以上且2000℃以下进行烧成。

[0160] 烧成时间优选为5分钟以上。另一方面,烧成时间优选为30小时以下。

[0161] 作为升温至烧成温度的方式,可以采用线性升温、以一定间隔保持温度的阶梯式升温等各种方式。

[0162] 在本发明中,优选在烧成后不进行粉碎。

[0163] 另外,在烧成前,也可以使不同种类的石墨材料附着、埋设或复合于芯材(球状化石墨)。作为不同种类的石墨材料,例如可列举出:碳质或石墨质的纤维;非晶质硬碳等碳质前体材料;有机材料;无机材料;等。

[0164] 以下,有时将上述的“本发明的球状化石墨”及“本发明的包覆球状化石墨”统称为“本发明的负极材料”。

[0165] [锂离子二次电池用负极(负极)]

[0166] 本发明的锂离子二次电池用负极是含有本发明的负极材料的锂离子二次电池用负极。也将锂离子二次电池用负极简称为“负极”。

[0167] 本发明的负极可依据通常的负极而制作。

[0168] 在制作负极时,优选使用在本发明的负极材料中加入结合剂而预先制备的负极合剂。负极合剂中可以包含除本发明的负极材料以外的活性物质、导电材料。

[0169] 作为结合剂,优选对于电解质显示出化学稳定性及电化学稳定性,例如可使用聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯等氟系树脂;聚乙烯、聚乙烯醇、丁苯橡胶等树脂;羧甲基纤维素;等,也可以将这些组合使用2种以上。

[0170] 结合剂通常以负极合剂的总量中的1~20质量%左右的比例来使用。

[0171] 更具体而言,首先,任意通过分级等将本发明的负极材料调整至期望的粒度。然后,将本发明的负极材料与结合剂进行混合,将得到的混合物分散于溶剂中,制备糊状的负极合剂。作为溶剂,可列举出:水、异丙醇、N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺等。混合、分散可使用公知的搅拌机、混合机、混炼机、捏合机等。

[0172] 将制成的糊剂涂布于集电体的一面或两面并进行干燥。由此,可以得到均匀且牢固地密合于集电体的负极合剂层(负极)。负极合剂层的厚度优选为10~200μm,更优选为20~100μm。

[0173] 在形成了负极合剂层后,可以通过进行压制加压等压接而进一步提高负极合剂层(负极)与集电体的密合强度。

[0174] 集电体的形状没有特别限定,例如为箔状、网状、金属网等网状等。作为集电体的材质,优选为铜、不锈钢、镍等。在箔状的情况下,集电体的厚度优选为5~20 μm 左右。

[0175] 〈取向度〉

[0176] 本发明的负极优选即使为高密度也抑制石墨的取向。负极的取向度可以通过X射线衍射来定量地进行评价。以下,对该方法进行说明。

[0177] 首先,将冲裁成2 cm^2 的圆盘状的负极(密度:1.20 g/cm^3)以负极朝上的方式粘贴在玻璃板上。对这样制成的试样照射X射线并使其衍射时,出现与石墨的晶面对应的多个衍射峰。在多个衍射峰中,将来自于(004)面的 $2\theta=54.6^\circ$ 附近的峰强度 I_{004} 与来自于(110)面的 $2\theta=77.4^\circ$ 附近的峰强度 I_{110} 之比(I_{004}/I_{110})作为负极的取向度。

[0178] 负极的取向度越低,充电时的负极的膨胀率越小,非水电解质液的渗透性、流动性也越优异。其结果是,锂离子二次电池的快速充电性、快速放电性、循环特性等电池特性变得良好。

[0179] 具体而言,本发明的负极的密度为1.20 g/cm^3 时,取向度(I_{004}/I_{110})优选为5.0以下,更优选为4.0以下,进一步优选为3.5以下。

[0180] [锂离子二次电池]

[0181] 本发明的锂离子二次电池是具有本发明的负极的锂离子二次电池。

[0182] 本发明的锂离子二次电池除了本发明的负极以外,还具有正极及非水电解质等。本发明的锂离子二次电池例如可以通过依次层叠负极、非水电解质、正极并容纳于电池的外装材料内而构成。

[0183] 本发明的锂离子二次电池可以根据用途、搭载设备、要求的充放电容量等而从圆筒型、方型、硬币型、纽扣型等中任意地选择。

[0184] 〈正极〉

[0185] 正极的材料(正极活性物质)优选选择能够吸留/解吸足够量的锂的材料。作为正极活性物质,除了锂以外,例如还可列举出:含锂过渡金属氧化物、过渡金属硫属化物、钒氧化物及其锂化合物等含锂化合物;通式 $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{S}_{8-y}$ (式中,M为至少一种过渡金属元素,X为 $0\leq X\leq 4$ 、Y为 $0\leq Y\leq 1$ 的范围的数值)所示的谢弗雷尔相(Chevre1 phase)化合物;活性炭;活性碳纤维;等。钒氧化物以 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 V_2O_4 、 V_3O_8 表示。

[0186] 含锂过渡金属氧化物是锂与过渡金属的复合氧化物,也可以是锂与2种以上的过渡金属固溶而成的复合氧化物。复合氧化物可以单独使用,也可以组合2种以上而使用。

[0187] 含锂过渡金属氧化物具体由 $\text{LiM}^1_{1-x}\text{M}^2_x\text{O}_2$ (式中, M^1 、 M^2 为至少一种的过渡金属元素,X为 $0\leq X\leq 1$ 的范围的数值)、或者 $\text{LiM}^1_{1-y}\text{M}^2_y\text{O}_4$ (式中, M^1 、 M^2 为至少一种的过渡金属元素,Y为 $0\leq Y\leq 1$ 的范围的数值)表示。

[0188] M^1 、 M^2 所表示的过渡金属元素为Co、Ni、Mn、Cr、Ti、V、Fe、Zn、Al、In、Sn等,优选为Co、Fe、Mn、Ti、Cr、V、Al等。优选的具体例为 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 等。

[0189] 含锂过渡金属氧化物例如可以通过如下方式得到:将锂、过渡金属的氧化物、氢氧化物、盐类等作为起始原料,根据期望的金属氧化物的组成将这些起始原料进行混合,在氧气氛围中以600~1000 $^\circ\text{C}$ 的温度进行烧成,从而得到。

[0190] 正极活性物质可以单独使用上述的化合物,也可以组合使用2种以上。例如,可以

在正极中添加碳酸锂等碳盐。在形成正极时,可以适当使用现有公知的导电剂、粘结剂等各种添加剂。

[0191] 正极例如可以将正极合剂涂布于集电体的两面来形成正极合剂层而制作,所述正极合剂包含正极活性物质、结合剂、以及用于对正极赋予导电性的导电剂。

[0192] 作为结合剂,可以使用在负极的制作中使用的结合剂。

[0193] 作为导电剂,可以使用石墨化物、炭黑等公知的导电剂。

[0194] 集电体的形状没有特别限定,可列举出:箔状或网状等。集电体的材质为铝、不锈钢、镍等。集电体的厚度优选为10~40 μm 。

[0195] 正极也可以与负极同样地将糊状的正极合剂涂布于集电体并进行干燥,然后进行压制加压等压接。

[0196] 〈非水电解质〉

[0197] 非水电解质可以是液态的非水电解质(非水电解质液),也可以是固体电解质或凝胶电解质等高分子电解质。

[0198] 在前者的情况下,非水电解质电池构成为所谓的锂离子二次电池。在后者的情况下,非水电解质电池被构成为高分子固体电解质、高分子凝胶电解质电池等高分子电解质电池。

[0199] 作为非水电解质,可以使用作为在通常的非水电解质液中使用的电解质盐的 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiCF_3SO_3 、 LiCH_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}((\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}[\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}]_4$ 、 LiAlCl_4 、 LiSiF_6 等锂盐。从氧化稳定性的观点出发,优选为 LiPF_6 、 LiBF_4 。

[0200] 非水电解质液中的电解质盐的浓度优选为0.1~5.0mol/L,更优选为0.5~3.0mol/L,

[0201] 作为用于制备非水电解质液的溶剂,例如可列举出:碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等碳酸酯;1,1-或1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、 γ -丁内酯、1,3-二氧杂戊环、4-甲基-1,3-二氧杂戊环、苯甲醚、二乙基醚等醚;环丁砜、甲基环丁砜等硫醚;乙腈、氯代腈、丙腈等腈;硼酸三甲酯、硅酸四甲酯、硝基甲烷、二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、乙酸乙酯、原甲酸三甲酯、硝基苯、苯甲酰氯、苯甲酰溴、四氢噻吩、二甲基亚砜、3-甲基-2-噁唑烷酮、乙二醇、亚硫酸二甲酯等非质子性有机溶剂;等。

[0202] 将使非水电解质为固体电解质或凝胶电解质等高分子电解质的情况下,优选使用通过增塑剂(非水电解质液)进行了凝胶化后的高分子作为基质。

[0203] 作为构成基质的高分子,可以适当地使用聚氧乙烯、其交联物等醚类高分子化合物;聚(甲基)丙烯酸酯类高分子化合物;聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物等氟类高分子化合物;等。

[0204] 作为增塑剂的非水电解质液中的电解质盐的浓度优选为0.1~5.0mol/L,更优选为0.5~2.0mol/L。

[0205] 在分子电解质中,增塑剂的比例优选为10~90质量%,更优选为30~80质量%。

[0206] 〈隔板〉

[0207] 在本发明的锂离子二次电池中,也可以使用隔板。

[0208] 隔板的材质没有特别限定,例如可使用织布、无纺布、合成树脂制微多孔膜等。其中,优选为合成树脂制微多孔膜,其中,从厚度、膜强度、膜电阻的方面考虑,更优选为聚烯烃类微多孔膜。作为聚烯烃类微多孔膜,可优选列举出聚乙烯制微多孔膜、聚丙烯制微多孔膜、将它们复合而成的微多孔膜等。

[0209] 实施例

[0210] 以下,列举实施例对本发明进行具体说明。但本发明并不限于以下说明的实施例。

[0211] 〈实施例1〉

[0212] 《球状化石墨的制备》

[0213] 使作为原料的鳞片状天然石墨(平均粒径:8 μm)连续地通过串联配置的5台粉碎装置(株式会社奈良机械制作所制、Hybridization System)。在各粉碎装置中,粉碎时间设为30分钟,转子的圆周速度设为50m/秒。由此,通过对原料进行粉碎及制粒,得到了球状化石墨。

[0214] 通过上述的方法求出了得到的球状化石墨的各物性(微粒及粗粒的体积比率等)。将结果示于下述表1。

[0215] 《包覆球状化石墨的制备》

[0216] 在得到的球状化石墨中加入作为碳质前体的煤焦油沥青,使用双螺杆捏合机加热至50 $^{\circ}\text{C}$ 并混合30分钟。以最终得到的碳质达到下述表1所示的含量的量加入碳质前体。然后,使用管状炉,在以5L/分流通氮气的条件下(非氧化性气体氛围中),以1100 $^{\circ}\text{C}$ 烧成10小时。由此,得到了球状化石墨被碳质包覆而成的包覆球状化石墨。

[0217] 通过上述的方法求出了得到的包覆球状化石墨的各物性(平均次级粒径等)。将结果示于下述表1。

[0218] 《负极的制作》

[0219] 将包覆球状化石墨(负极材料)98质量份、羧甲基纤维素(结合剂)1质量份、以及丁苯橡胶(结合剂)1质量份加入水中进行搅拌,由此制备了负极合剂糊剂。

[0220] 将制得的负极合剂糊剂以均匀的厚度涂布在铜箔(厚度:16 μm)上,进一步在真空中以90 $^{\circ}\text{C}$ 进行干燥,形成了负极合剂层。接着,通过手动压力机以120MPa的压力对该负极合剂层进行加压。然后,将铜箔及负极合剂层冲裁成直径15.5mm的圆形。由此,制作了密合于由铜箔制成的集电体的负极(厚度:60 μm 、密度:1.20g/cm³)。

[0221] 需要说明的是,在制作负极的同时,依据上述的方法求出了负极的取向度。将结果示于下述表1。

[0222] 《正极的制作》

[0223] 将锂金属箔按压于镍网,冲裁成直径15.5mm的圆形。由此,制作了密合于由镍网形成的集电体的由锂金属箔(厚度:0.5mm)形成的正极。

[0224] 《评价电池的制作》

[0225] 作为评价电池,制作了图4所示的纽扣型二次电池。

[0226] 图4是示出纽扣型二次电池的剖面图。对于图4所示的纽扣型二次电池而言,使绝缘垫6夹在外装盖1与外装罐3的边缘部进行铆接,形成了密闭结构。在密闭结构的内部,从

外装罐3的内面朝向外装盖1的内面依次层叠有集电极7a、正极4、隔板5、负极2、以及集电极7b。

[0227] 如下所述制作了图4所示的纽扣型二次电池。

[0228] 首先,以达到1mol/L的浓度将 LiPF_6 溶解在碳酸亚乙酯(33体积%)和碳酸甲乙酯(67体积%)的混合溶剂中,由此制备了非水电解质液。通过使得到的非水电解质液含浸于聚丙烯多孔体(厚度:20 μm),制作了含浸有非水电解质液的隔板5。

[0229] 接着,将制作的隔板5夹在密合于由铜箔形成的集电极7b的负极2与密合于由镍网形成的集电极7a的正极4之间,进行层叠。然后,将集电极7b及负极2收纳于外装盖1的内部,并将集电极7a及正极4收纳于外装罐3的内部,使外装盖1与外装罐3接合。进一步,使绝缘垫6插入外装盖1与外装罐3的边缘部,进行铆接密闭。由此,制作了纽扣型二次电池。

[0230] 使用制作的纽扣型二次电池(评价电池),通过以下说明的充放电试验评价了电池特性。将结果示于下述表1。

[0231] 在以下的充放电试验中,将锂离子吸留至负极材料的过程称为充电,将锂离子从负极材料上解吸的过程称为放电。

[0232] 《充放电试验:放电容量及初始充放电效率》

[0233] 首先,以0.9mA的电流值进行恒定电流充电至电路电压达到0mV。在电路电压达到0mV的时间点切换成恒定电压充电,持续充电至电流值达到20 μA 。根据这期间的通电量求出了充电容量(单位:mAh)。然后,停止120分钟。接着,以0.9mA的电流值进行恒定电流放电至电路电压达到1.5V。根据这期间的通电量求出了放电容量(单位:mAh)。将其作为第1次循环。

[0234] 根据第1次循环的充电容量和放电容量,基于下式求出了初始充放电效率(单位:%)。将结果示于下述表1。

[0235] 初始充放电效率[%] = (放电容量/充电容量) $\times$ 100

[0236] 《充放电试验:25°C输出电阻率》

[0237] 在25°C的温度气体氛围中进行了1.0C的恒流充电,直至电路电压达到3.82V。然后,调整至0°C的温度气体氛围,停止3小时。

[0238] 接着,以0.5C进行10秒钟放电后,停止10分钟,以0.5C进行10秒钟充电后,停止10分钟。

[0239] 接着,以1.0C进行10秒钟放电后,停止10分钟,以0.5C用20秒钟充电至SOC(State of Charge:充电率)50%,停止10分钟。

[0240] 接着,以1.5C进行10秒钟放电后,停止10分钟,以0.5C用30秒钟充电至SOC50%,停止10分钟。

[0241] 接着,以2.0C进行10秒钟放电后,停止10分钟,以0.5C用40秒钟充电至SOC50%,停止10分钟。

[0242] 在试验后,将上述求得的放电容量(单位:mAh)乘以各C速率(0.5C、1.0C、1.5C、2.0C)而计算出电流值。另外,分别求出了以该C速率进行放电时的电压(10秒值)。

[0243] 以电流值作为x坐标、以电压作为y坐标绘制各C速率下的结果,根据最小二乘法计算出它们的线性近似直线的斜率。将该斜率作为输出电阻(单位: Ω)。该值越小,可以评价为输出特性越优异。

[0244] 进一步,根据下式求出了各例(实施例及比较例)的25℃输出电阻率(单位:%)。将结果示于下述表1。

[0245] 25°C 输出电阻率[%] = (各例的输出电阻/实施例1的输出电阻) × 100

[0246] 〈实施例2〉

[0247] 将使原料通过的粉碎装置的台数设为7台,并且在各粉碎装置中,将粉碎时间设为15分钟、将转子的圆周速度设为80m/秒。除此以外,与实施例1同样地进行。将结果示于下述表1。

[0248] 〈实施例3〉

[0249] 将使原料通过的粉碎装置的台数设为4台,并且在各粉碎装置中,将粉碎时间设为10分钟、将转子的圆周速度设为60m/秒。除此以外,与实施例1同样地进行。将结果示于下述表1。

[0250] 〈实施例4〉

[0251] 将使原料通过的粉碎装置的台数设为4台,并且在各粉碎装置中,将粉碎时间设为20分钟、将转子的圆周速度设为60m/秒。除此以外,与实施例1同样地进行。将结果示于下述表1。

[0252] 〈实施例5〉

[0253] 将使原料通过的粉碎装置的台数设为4台,并且在各粉碎装置中,将粉碎时间设为25分钟、将转子的圆周速度设为60m/秒。除此以外,与实施例1同样地进行。将结果示于下述表1。

[0254] 〈实施例6〉

[0255] 将使原料通过的粉碎装置的台数设为6台,并且在各粉碎装置中,将粉碎时间设为20分钟、将转子的圆周速度设为60m/秒。除此以外,与实施例1同样地进行。将结果示于下述表1。

[0256] 〈比较例1〉

[0257] 将使原料通过的粉碎装置的台数设为4台,并且在各粉碎装置中,将粉碎时间设为5分钟、将转子的圆周速度设为30m/秒。除此以外,与实施例1同样地进行。将结果示于下述表1。

[0258] 〈比较例2〉

[0259] 将使原料通过的粉碎装置的台数设为1台,并且在各粉碎装置中,将粉碎时间设为10分钟、将转子的圆周速度设为30m/秒。除此以外,与实施例1同样地进行。将结果示于下述表1。

[0260] 〈比较例3〉

[0261] 将使原料通过的粉碎装置的台数设为4台,并且在各粉碎装置中,将粉碎时间设为5分钟、将转子的圆周速度设为50m/秒。除此以外,与实施例1同样地进行。将结果示于下述表1。

[0262] 〈比较例4〉

[0263] 将使原料通过的粉碎装置的台数设为9台,并且在各粉碎装置中,将粉碎时间设为10分钟、将转子的圆周速度设为90m/秒。除此以外,与实施例1同样地进行。将结果示于下述表1。

[0264] 〈比较例5〉

[0265] 将使原料通过的粉碎装置的台数设为10台,并且在各粉碎装置中,将粉碎时间设为20分钟、将转子的圆周速度设为40m/秒。除此以外,与实施例1同样地进行。将结果示于下述表1。

[0266]

表1

		实施例						比较例					
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	
球状化 条件	粉碎装置的台数 [台]	5	7	4	4	4	6	4	1	4	9	10	
	粉碎时间 [分/台]	30	15	10	20	25	20	5	10	5	10	20	
	总粉碎时间 [分] (=粉碎装置的台数×粉碎时间)	150	105	40	80	100	120	20	10	20	90	200	
	转子的圆周速度 [m/秒]	50	80	60	60	60	60	30	30	50	90	40	
球状化 石墨	初级粒子的 体积比率 [%]	微粒 (0.8μm以下)	38.6	22.6	17.9	15.9	13.2	37.8	40.1	48.9	39.6	40.3	
		粗粒 (1.5~3.0μm)	14.3	28.8	26.9	30.8	31.4	14.7	11.7	7.8	10.5	10.8	16.1
	次级粒子的 体积比率 [%]	球状粒子	14.5	21.3	12.8	13.2	14.7	14.2	8.3	9.8	10.8	18.6	17.8
		棒状粒子	34.0	20.1	36.4	35.7	34.0	33.0	37.8	37.6	36.1	23.1	25.8
	平均次级粒径 [μm]	6.8	8.0	8.7	8.5	7.9	7.0	8.6	10.6	9.2	8.9	9.4	
包覆 球状化 石墨	比表面积 [m ² /g]	10.3	9.8	9.7	10.7	10.7	10.0	8.7	7.3	10.8	11.3	11.0	
	碳质的含量 [质量%]	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	8.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	
	平均次级粒径 [μm]	9.2	10.0	9.6	9.1	8.5	8.0	10.3	12.3	8.7	10.1	10.6	
	比表面积 [m ² /g]	4.4	4.5	4.5	4.7	5.0	6.0	4.4	4.5	4.3	5.0	4.9	
评价	孔容 V [cm ³ /g]	0.018	0.016	0.016	0.017	0.017	0.022	0.014	0.014	0.014	0.015	0.014	
	取向度	2.9	2.6	3.1	2.8	2.9	4.9	6.1	7.0	5.8	2.8	2.7	
	放电容量 [mAh]	14.1	14.3	14.2	14.1	14.3	14.3	14.7	13.5	13.9	14.3	14.2	
	初始充放电效率 [%]	83.6	83.5	83.4	83.0	82.8	81.5	83.1	83.6	83.8	82.4	83.0	
25℃输出电阻率 [%]		100.0	97.7	101.0	100.3	98.5	94.2	108.5	115.3	110.7	104.8	105.7	

[0267] 〈评价结果汇总〉

[0268] 如上述表1所示,微粒的体积比率为40%以下、且粗粒的体积比率为13%以上的实施例1~6与不满足这些中的至少任一项的比较例1~5相比,输出特性良好。

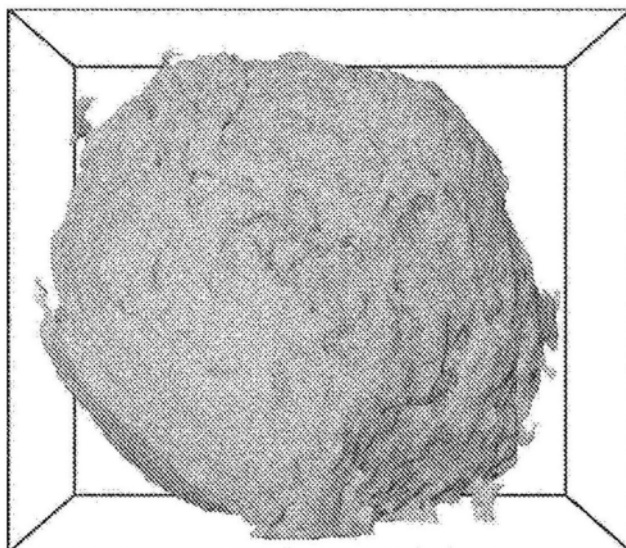


图1A

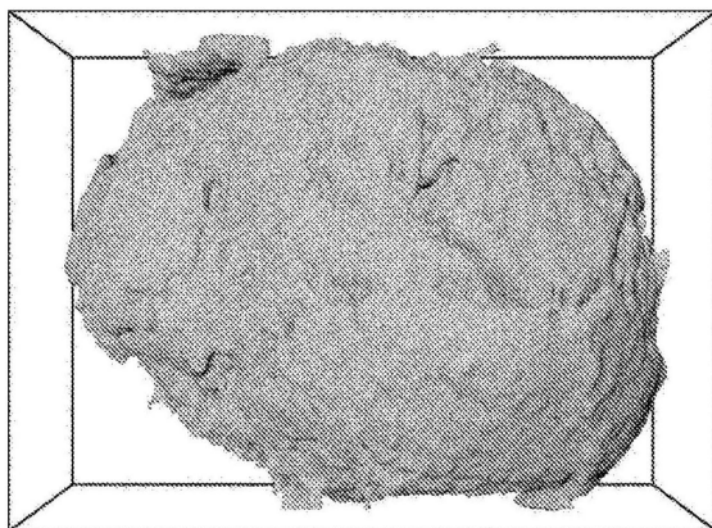


图1B

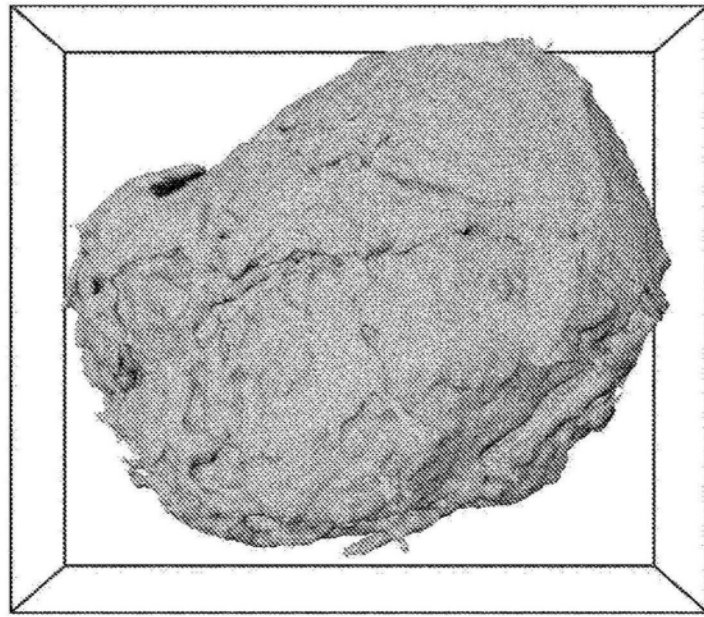


图1C

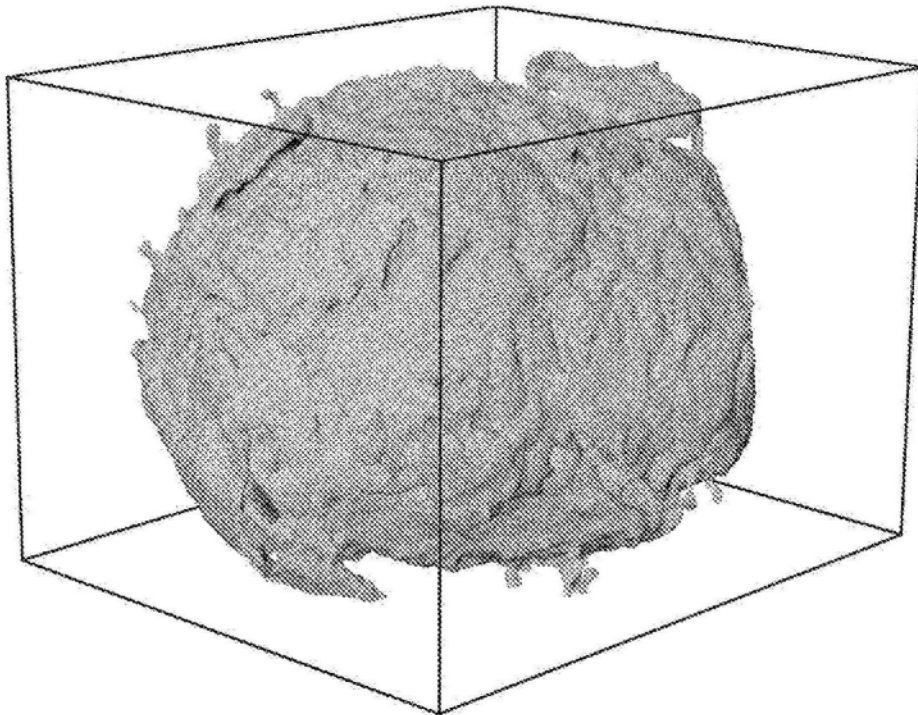


图1D

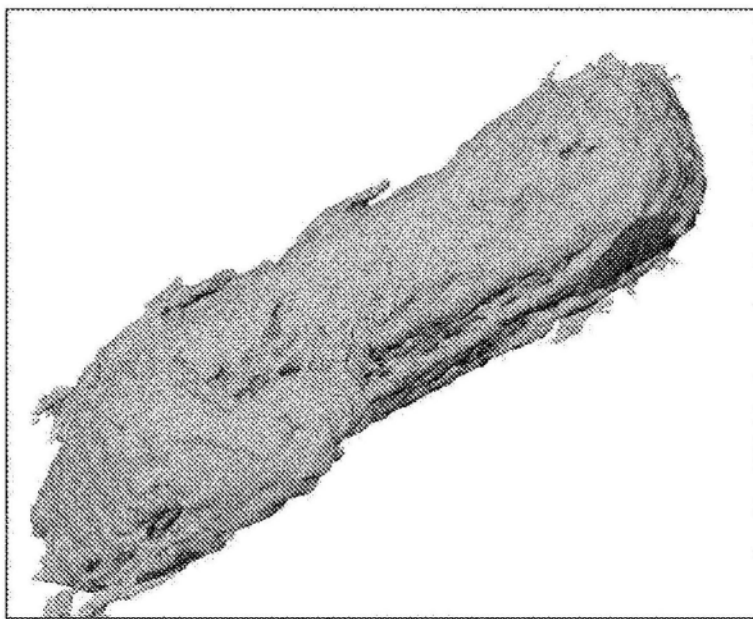


图2A

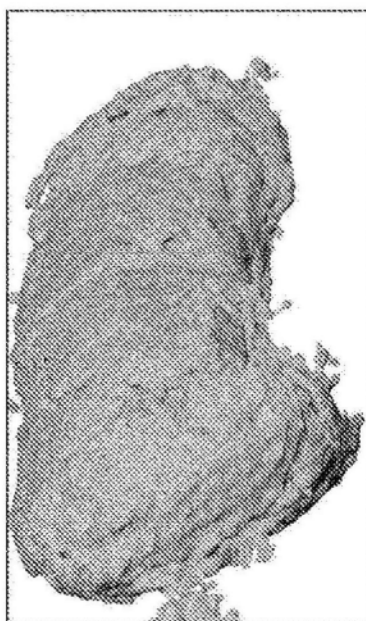


图2B

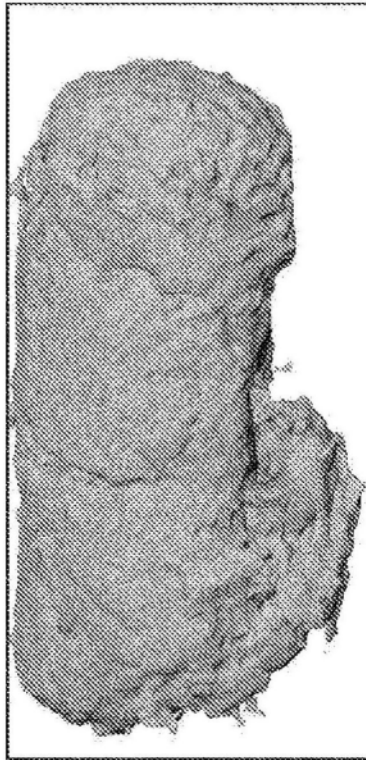


图2C

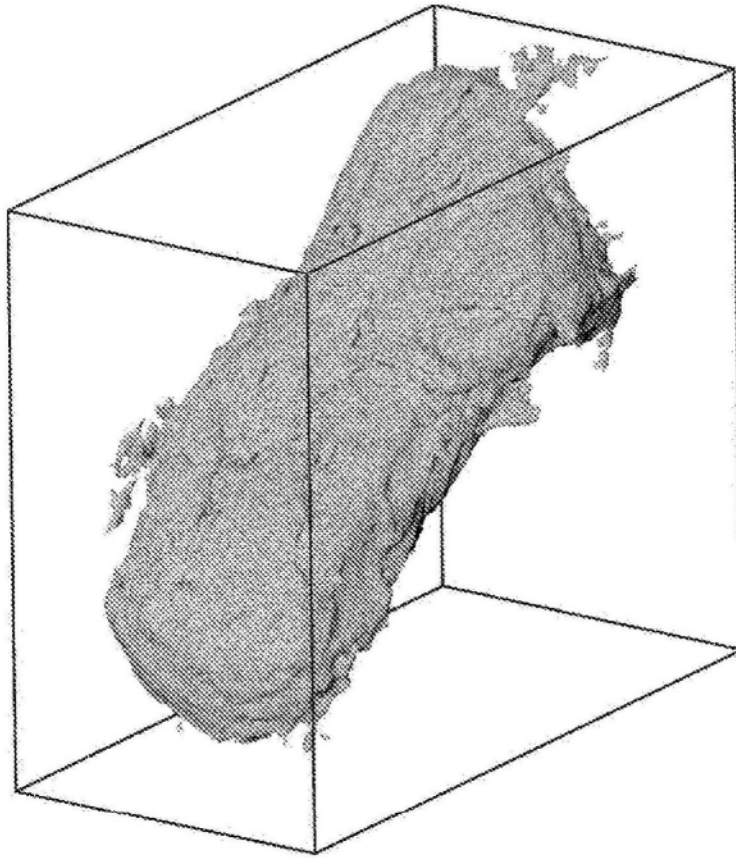


图2D

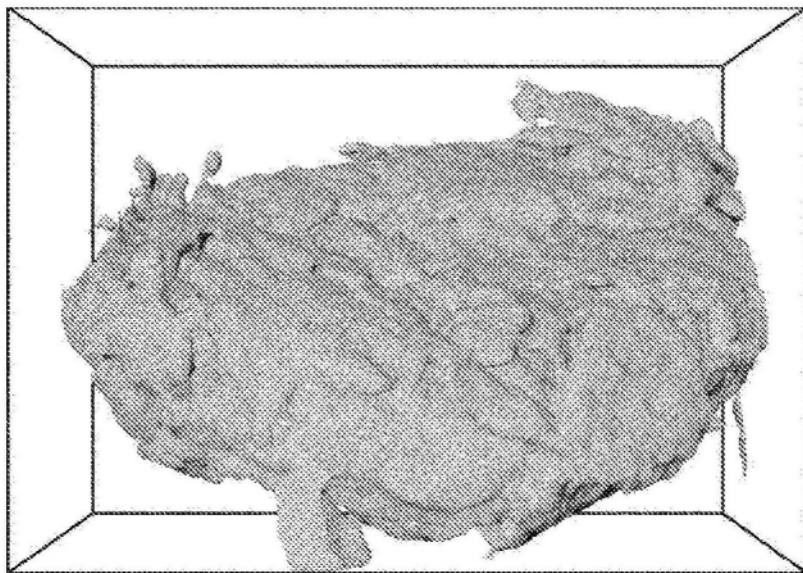


图3A

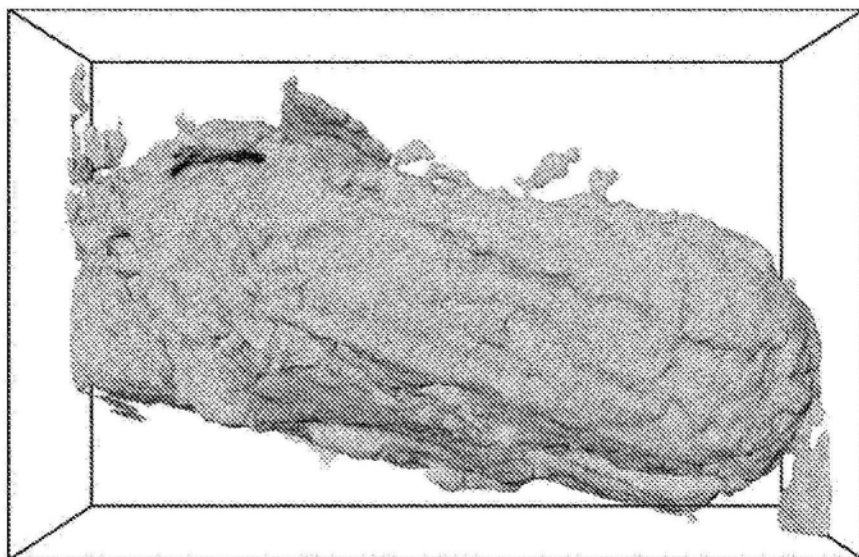


图3B

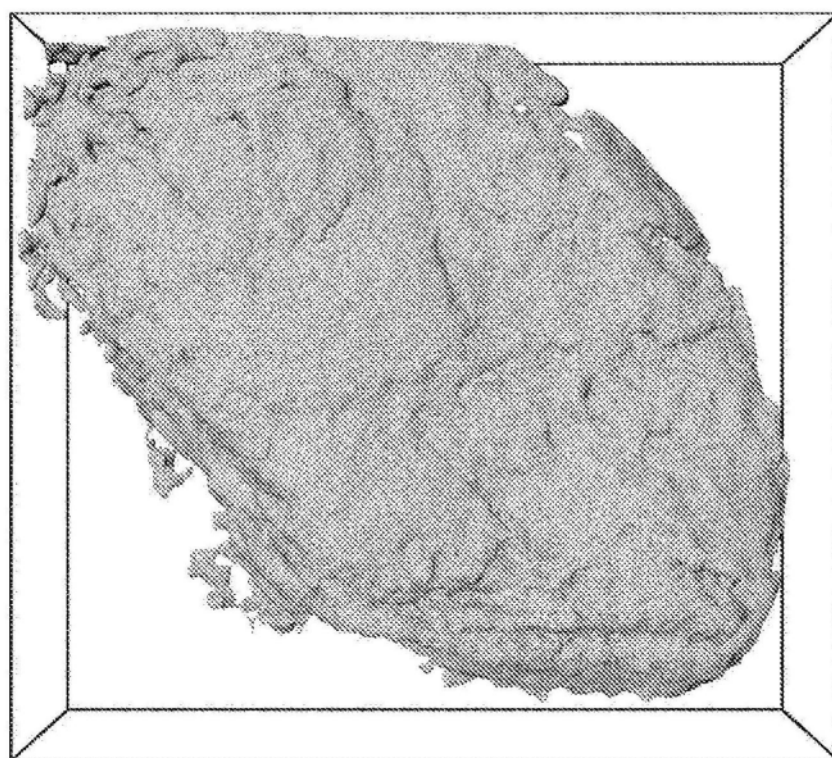


图3C

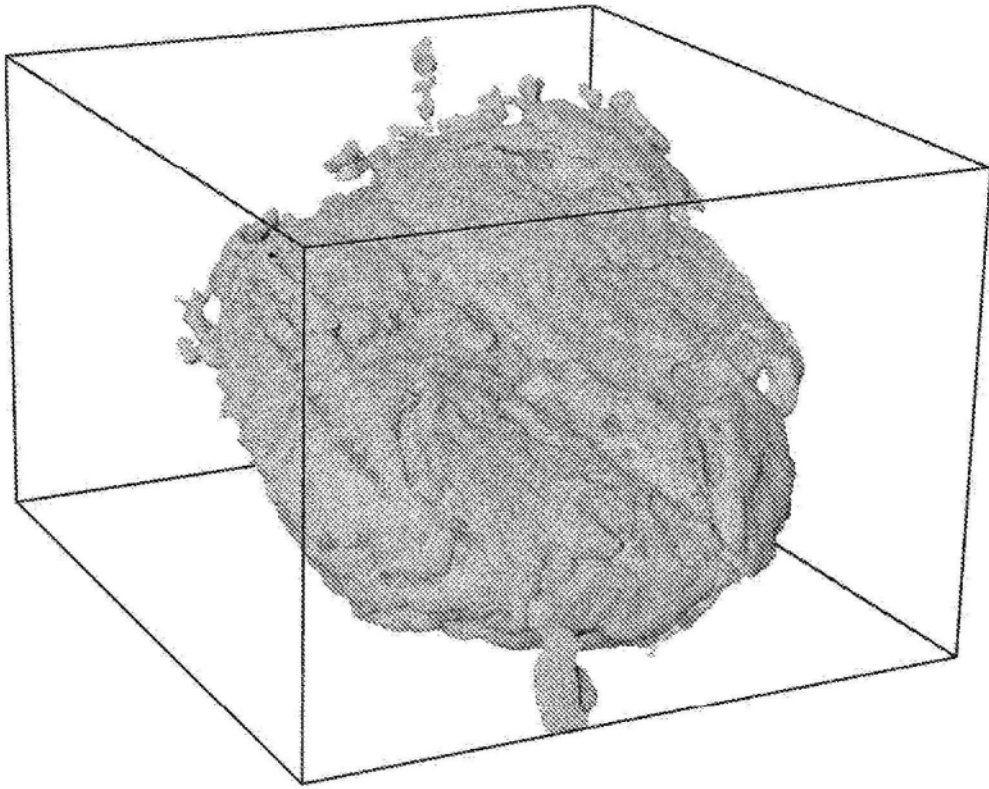


图3D

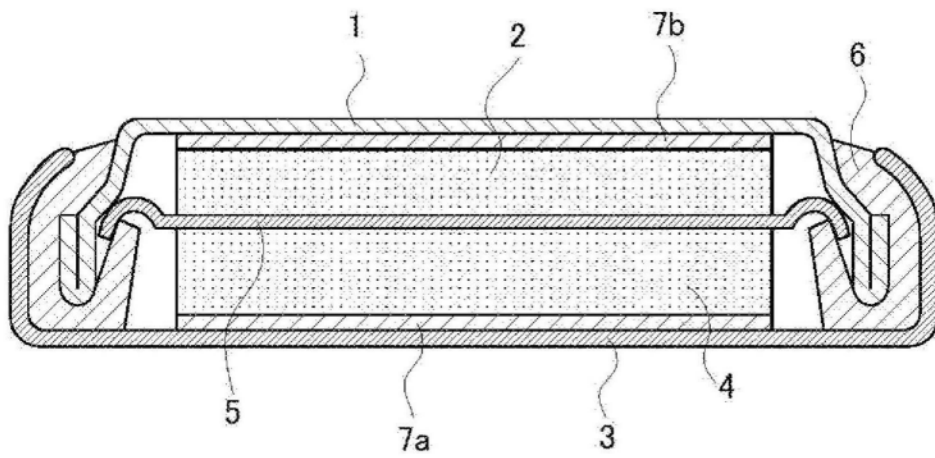


图4