

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4064351号  
(P4064351)

(45) 発行日 平成20年3月19日(2008.3.19)

(24) 登録日 平成20年1月11日(2008.1.11)

(51) Int.Cl.		F I	
HO 1 M 4/58	(2006.01)	HO 1 M 4/58	
HO 1 M 4/02	(2006.01)	HO 1 M 4/02	1 O 4
CO 1 B 31/04	(2006.01)	CO 1 B 31/04	1 O 1 B

請求項の数 12 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2003-563027 (P2003-563027)	(73) 特許権者	000222842 東洋炭素株式会社 大阪府大阪市西淀川区竹島5丁目7番12号
(86) (22) 出願日	平成15年1月24日(2003.1.24)	(74) 代理人	100089196 弁理士 梶 良之
(86) 国際出願番号	PCT/JP2003/000631	(74) 代理人	100104226 弁理士 須原 誠
(87) 国際公開番号	W02003/063274	(72) 発明者	太田 直人 日本国香川県三豊郡大野原町中姫2181-2 東洋炭素株式会社内
(87) 国際公開日	平成15年7月31日(2003.7.31)	(72) 発明者	長岡 勝秀 日本国香川県三豊郡大野原町中姫2181-2 東洋炭素株式会社内
審査請求日	平成15年11月5日(2003.11.5)		
(31) 優先権主張番号	特願2002-17270 (P2002-17270)		
(32) 優先日	平成14年1月25日(2002.1.25)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2002-319227 (P2002-319227)		
(32) 優先日	平成14年11月1日(2002.11.1)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

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

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱可塑性樹脂の炭素化物が黒鉛粉末に被覆された被覆黒鉛粉末を原料とするリチウムイオン二次電池用負極材であって、前記被覆黒鉛粉末が以下の(1)、(2)の特性を満たすもの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。

(1) 脱着等温線から見たBJH(Barrett-Joyner-Halenda)法によるIUPAC定義のメソ孔の量が0.01cc/g以下であること。

(2) レーザー散乱式粒度分布測定器で測定した平均粒子径が10~50μmで、前記平均粒子径に対する標準偏差の比(σ/D)が0.02以下であること。

【請求項2】

前記被覆黒鉛粉末が、波長532nmのラマンスペクトル分析における1580cm<sup>-1</sup>に対する1360cm<sup>-1</sup>のピーク強度比R = I<sub>1360</sub> / I<sub>1580</sub>が0.4以下であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

【請求項3】

前記被覆黒鉛粉末が、400、空気流量31/minの雰囲気中で1時間酸化させた場合の酸化消耗率が2wt%以上であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

【請求項4】

前記被覆黒鉛粉末が、窒素原子を吸着質としたBET比表面積が0.5~4m<sup>2</sup>/gであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

## 【請求項 5】

前記被覆黒鉛粉末が、元素分析における H / C 値が 0 . 0 1 以下であることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

## 【請求項 6】

前記被覆黒鉛粉末が、平均粒子径の異なる二種類の被覆黒鉛粉末の混合物であることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

## 【請求項 7】

前記混合物が、平均粒子径 1 5 ~ 2 5  $\mu\text{m}$  の黒鉛粉末と平均粒子径 8 ~ 1 5  $\mu\text{m}$  の黒鉛粉末の混合粉末であり、その配合割合が、平均粒子径 1 5 ~ 2 5  $\mu\text{m}$  / 平均粒子径 8 ~ 1 5  $\mu\text{m}$  で 5 0 ~ 9 0 w t % / 5 0 ~ 1 0 w t % であることを特徴とする請求の範囲第 6 項

10

## 【請求項 8】

前記黒鉛粉末の学振法を用いた平均面間隔  $d_{002}$  値が 0 . 3 3 8 0 n m 以下、 $L(112)$  が 5 n m 以上であることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

## 【請求項 9】

前記黒鉛粉末の水銀圧入法による気孔径 0 . 0 1 2 ~ 4 0  $\mu\text{m}$  の累積気孔量に比較して、前記被覆黒鉛粉末の累積気孔量の増加量が 5 % 以上であることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

## 【請求項 10】

20

前記被覆黒鉛粉末の前記メソ孔の量が、前記黒鉛粉末のメソ孔の量の 6 0 % 以下であることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

## 【請求項 11】

前記被覆黒鉛粉末が、炭素化収率 2 0 w t % 以下の熱可塑性樹脂の炭素化物が黒鉛粉末 1 0 0 重量部に対して 1 0 重量部以下の割合で被覆されたものであることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

## 【請求項 12】

前記熱可塑性樹脂が、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンのいずれか若しくはこれらの混合物である請求の範囲第 1 項に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 技術分野

本発明はリチウムイオン二次電池に用いる負極に関する。特に可逆容量を低下させることなく高効率を達成させることが可能であり、また、充電初期に電解液の分解が顕著でその使用が制限されていたプロピレンカーボネート系の電解液でも使用可能なリチウムイオン二次電池用負極材に関する。

## 背景技術

電子機器の小型軽量化に伴い、これを駆動させる電池の高エネルギー密度化の要求が強まっている。中でも高電圧、高エネルギー密度で繰返し充電可能なリチウムイオン二次電池の開発が盛んとなっている。リチウムイオン二次電池はリチウムイオンを吸蔵放出可能な正極と負極、及び非水電解質を含有する電解液とからなる。負極材には樹脂炭のような低結晶性の炭素材料からメソフェーズ小球体やコークスを黒鉛化した人造黒鉛、さらには天然黒鉛のような黒鉛化度の高い材料が用いられている。さらに、高エネルギー密度に対する要求を満足する黒鉛化度の高いものが望まれている。ところが、天然黒鉛を含め黒鉛化が進行した材料では放電容量は理論値に近いことが分かっている。ところが、充電初期における電解液の負極上での分解に伴う不可逆容量は、一般的に数十  $\text{mAh/g}$  以上と大きい。そのため、このリチウムイオン二次電池の高性能化を図る上で大きな障害となっていた。特にプロピレンカーボネートを電解液に用いる場合には、負極上で電解液の著しい分解が生じる。これによって、プロピレンカーボネートの電解液としての使用が大きく制限されていた。

40

50

こうした、電解液の分解による不可逆容量の低減を目的とし、特開平4-370662号公報及び特開平5-335016号公報には、負極材として、黒鉛粒子の表面を有機物の炭素化物で被覆した材料が開示されている。また、石油ピッチやコールタールピッチの炭素化物の炭素質粉末への被覆方法が、特開平10-59703号公報に開示されている。また、黒鉛粒子の表面を化学蒸着処理法により炭素層として被覆した材料が、特開平11-204109号公報に開示されている。この他、黒鉛粒子の表面酸化による方法や、 $\text{NF}_3$ プラズマ処理による効率の改善法が、福塚ら(「 $\text{NF}_3$ プラズマによる炭素薄膜の表面修飾とその電気化学特性」、第41回電池討論会講演要旨集、電気化学会電池技術委員会、2000年11月、2E12、p.592-593)によって開示されている。特に、特開平11-204109号公報にはプロピレンカーボネートを電解液に用いた場合の不可逆容量低減の効果が示されている。

10

しかしながら、例えば、特開平4-370662号公報、特開平5-335016号公報及び特開平10-59703号公報に記載されている負極材は、黒鉛粉末に対する炭素化物の被覆量が実質的に10wt%以上と多く、X線広角回折測定においても負極材の多層構造に対応する二つの回折線が明瞭に現れることが記されている。このような場合には特開平9-213328号公報に記載されているように放電容量の低下を招き、黒鉛本来の容量を発現することができない場合が多い。この特開平9-213328号公報には黒鉛粒子100重量部に12重量部以下の炭素化物が被覆されることを特徴とする負極材及びその製造法が開示されている。ところが、粉碎などの粉体加工工程を含むためにその処理は煩雑である。特開平11-204109号公報に開示されている負極材は黒鉛粉末表面を均質に覆っているため実質的には比表面積が $1\text{m}^2/\text{g}$ 以下と小さい。一般に比表面積の小さい負極は急速充放電特性が悪く、またバインダ樹脂との混和性の問題から電極作製時の銅箔への塗布性も悪くなる傾向にあるという問題を有している。また、Masaki Yoshio, et al(「Effect of Carbon Coating on Electrochemical Performance of Treated Natural Graphite as Lithium-Ion Battery Anode Material」, Journal of Electrochemical Society, Vol. 147, pp1245-1250, April 2000)によれば同様の被覆が検討されているが、被覆量の増大とともに放電容量が低下することがデータとして示されている。この場合も特開平4-370662号公報、特開平5-335016号公報と同様の問題を内在していると考えられる。表面酸化の手法は放電容量の増大の目的もあり広く検討されているがその効果が安定して発揮されないという問題を抱えており、また $\text{NF}_3$ プラズマ処理による効率の改善法は基礎検討の段階である。

20

30

本発明は、可逆容量を低下させることなく高効率を達成させることが可能であり、また、不可逆容量を低減させ、充電初期に電解液の分解が顕著でその使用が制限されていたプロピレンカーボネート系の電解液でも使用可能なリチウムイオン二次電池用負極材を提供することを目的とする。

#### 発明の開示

本発明者らは上記課題を解決すべく黒鉛粉末へ炭素化物を被覆した各種材料の特性を検討した。その結果、リチウムイオン二次電池用負極材としての上記問題点に関する改善効果が、単に核となる黒鉛粉末に炭素化物が被覆されていれば発現するというものではなく、黒鉛粉末及び皮膜の特性と被覆状態に大きく依存していることを見出した。即ち、本発明は、熱可塑性樹脂の炭素化物が黒鉛粉末に被覆された被覆黒鉛粉末を原料とするリチウムイオン二次電池用負極材であって、前記被覆黒鉛粉末が、脱着等温線から見たBJH(Barrett-Joyner-Halenda)法によるIUPAC定義のメソ孔の量が $0.01\text{cc/g}$ 以下であり、且つ、レーザー散乱式粒度分布測定器で測定した平均粒子径が $10\sim 50\mu\text{m}$ で、前記平均粒子径に対する標準偏差の比( $\sigma/D$ )が $0.02$ 以下であるという特性を満たすものであることを特徴とする。

40

熱可塑性樹脂の炭素化物の被覆により、メソ孔の量が $0.01\text{cc/g}$ 以下になっているため、電解液の分解に伴う不可逆容量を低減させることができる。メソ孔の量が $0.0$

50

1 c c / g より大きいと、不可逆容量は改善されない。

また、平均粒子径が 10 ~ 50  $\mu\text{m}$  であるため、熱可塑性樹脂の炭素化物を十分に被覆することができ、負極材とセパレータとの密着性が向上し、電池の安全性を確保できる。ここで、平均粒子径が 10  $\mu\text{m}$  よりも小さい場合には比表面積が大きくなり炭素化物の被覆が不十分になるとともに電池の安全性を低下させる要因となる。逆に平均粒子径が 50  $\mu\text{m}$  よりも大きい場合には負極の平面性が低下し、セパレータとの密着性が低下する。また、この平均粒子径に対する標準偏差の比 ( $\sigma / D$ ) が 0.02 以下であるため、熱可塑性樹脂の炭素化物被覆の効果が十分に発揮され、不可逆容量を大幅に低減させることができる。 $\sigma / D$  が 0.02 より大きい場合は効果が十分に発揮されず、不可逆容量はあまり改善されない。

10

また、本発明のリチウムイオン二次電池用負極材は、前記被覆黒鉛粉末が、波長 532 nm のラマンスペクトル分析における 1580  $\text{cm}^{-1}$  に対する 1360  $\text{cm}^{-1}$  のピーク強度比  $R = I_{1360} / I_{1580}$  が 0.4 以下であるものが好ましい。

波長 532 nm のラマンスペクトル分析における 1580  $\text{cm}^{-1}$  に対する 1360  $\text{cm}^{-1}$  のピーク強度比  $R = I_{1360} / I_{1580}$  が、0.4 以下、好ましくは 0.37 以下、更に好ましくは 0.35 以下であるため不可逆容量の低減が図れる。

また、本発明のリチウムイオン二次電池用負極材は、前記被覆黒鉛粉末が、400、空気流量 3 l / min の雰囲気中で 1 時間酸化させた場合の酸化消費率が 2 wt % 以上であるものが好ましい。

酸化消費率が 2 wt % 以上の膜質の皮膜とすることで、不可逆容量を大きく低減させることができ、プロピレンカーボネートに対する耐性を向上させることができる。

20

また、本発明のリチウムイオン二次電池用負極材は、前記被覆黒鉛粉末が、窒素原子を吸着質とした BET 比表面積が 0.5 ~ 4  $\text{m}^2 / \text{g}$  であるものが好ましい。

一般に、比表面積が小さいと、高速充放電特性が損なわれるとともに、電極作製時の銅箔への塗布性に問題が生じる。一方、比表面積が大きいと、電解液との反応面積が大きくなり、本来の目的を達成できないとともに安全性も損なわれる。したがって、好ましい比表面積の範囲としては 0.5 ~ 4  $\text{m}^2 / \text{g}$  であり、より好ましくは 0.5 ~ 3  $\text{m}^2 / \text{g}$  である。

また、本発明のリチウムイオン二次電池用負極材は、前記被覆黒鉛粉末が、元素分析における H / C 値が 0.01 以下であるものが好ましい。

30

H / C 値が 0.01 以下であるため、不可逆容量の低減が図れる。ここで、H は水素原子を示し、C は炭素原子を示し、H / C 値は、表層と核を包含する多相構造に含まれる全体の炭素質物に H / C 原子比の平均値として与えられる。

また、本発明のリチウムイオン二次電池用負極材は、被覆黒鉛粉末が、平均粒子径の異なる二種類の被覆黒鉛粉末の混合物であることが好ましい。そして、混合物が、平均粒子径 15 ~ 25  $\mu\text{m}$  の黒鉛粉末と平均粒子径 8 ~ 15  $\mu\text{m}$  の黒鉛粉末の混合粉末であり、その配合割合が、平均粒子径 15 ~ 25  $\mu\text{m}$  / 平均粒子径 8 ~ 15  $\mu\text{m}$  で 50 ~ 90 wt % / 50 ~ 10 wt % であることが好ましい。

平均粒子径が 10 ~ 50  $\mu\text{m}$  で、この平均粒子径に対する標準偏差の比 ( $\sigma / D$ ) が 0.02 以下の範囲で二種類の平均粒子径の異なる黒鉛粉末の混合物を用いることが好ましい。平均粒子径としては小さいものが、8  $\mu\text{m}$  ~ 15  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは 10  $\mu\text{m}$  ~ 13  $\mu\text{m}$  であり、大きいものが、15  $\mu\text{m}$  ~ 25  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは 18  $\mu\text{m}$  ~ 22  $\mu\text{m}$  である。このような混合黒鉛粉末に熱可塑性樹脂の炭素化物を被覆した負極材とすることにより、負極としての充填量を多くすることができるとともに、電池の用途に応じて電気化学的特性を損なわずに比表面積をコントロールすることが可能である。

40

また、本発明のリチウムイオン二次電池用負極材は、前記黒鉛粉末の学振法を用いた平均面間隔  $d_{002}$  値が 0.3380 nm 以下、 $L(112)$  が 5 nm 以上であることが好ましい。

放電容量を高めるために平均面間隔  $d_{002}$  値は 0.3380 nm 以下であることが、 $L(112)$  は 5 nm 以上であることが好ましい。好ましい範囲としては、 $d_{002}$  値が

50

0.3370 nm以下、 $L(112)$ は10 nm以上が好ましく、より好ましくは、 $d_{002}$ 値が0.3360 nm以下、 $L(112)$ は15 nm以上である。

また、本発明のリチウムイオン二次電池用負極材は、前記黒鉛粉末の水銀圧入法による気孔径0.012~4.0  $\mu\text{m}$ の累積気孔量に比較して、前記被覆黒鉛粉末の累積気孔量の増加量が5%以上であるものが好ましい。加えて、前記被覆黒鉛粉末の前記メソ孔の量が、前記黒鉛粉末のメソ孔の量の60%以下であるものが好ましい。

熱可塑性樹脂の炭素化物の被覆により被覆黒鉛粉末表面は、メソ孔より大きい孔あるいは粒子間空隙の量が多くなる一方メソ孔量が減少するようになる。メソ孔より大きい孔の量が増加することで電解液の粒子内への浸透がより容易になる。一方、メソ孔量が減少するために電解液の分解に伴う不可逆容量の低減が可能である。すなわち、本発明における被覆とは粒子表面ではなく細孔内部の被覆であるといえる。

10

また、本発明のリチウムイオン二次電池用負極材は、前記被覆黒鉛粉末が、炭素化収率20wt%以下の熱可塑性樹脂の炭素化物が黒鉛粉末100重量部に対して10重量部以下の割合で被覆されたものであることが好ましい。

このような被覆により、被覆黒鉛粉末の表面のX線回折における回折線の変化を実質上ないものとする。

また、本発明のリチウムイオン二次電池用負極材は、前記熱可塑性樹脂が、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンのいずれか若しくはこれらの混合物であるものが好ましい。

発明を実施するための最良の形態

20

本発明で使用される黒鉛粉末はX線回折装置を用いた学振法による平均面間隔 $d_{002}$ 値が0.3380 nm以下、 $L(112)$ が5 nm以上のものである。放電容量を高めるために平均面間隔 $d_{002}$ 値は0.3380 nm以下であることが、 $L(112)$ は5 nm以上であることが望まれる。好ましい範囲としては $d_{002}$ 値が0.3370 nm以下、 $L(112)$ は10 nm以上が好ましく、 $d_{002}$ 値が0.3360 nm以下、 $L(112)$ は15 nm以上がより好ましい。粒子形状は特に問われないが銅板への塗工性、リチウムイオン拡散性の観点から球形状が好ましい。天然黒鉛などは鱗片状の場合が多いが、この場合には粒子複合化装置、例えば、奈良機械製作所(株)製のハイブリダイゼーションシステムやホソカワミクロン(株)製のメカノフージョンシステムなどを用いて球形にすることができる。

30

この黒鉛粉末に炭素化収率が20wt%以下の熱可塑性樹脂の炭素化物が黒鉛粉末100重量部に対し10重量部以下になるように被覆する。被覆する熱可塑性樹脂は炭素化収率が20wt%以下のものであれば特に制限はないが、例えば、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリエチレン(PE)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリビニルピロリドン(PVP)が挙げられ、特に好ましくはポリ塩化ビニル(PVC)、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリビニルピロリドン(PVP)などを単独若しくは混合して使用することができる。こうした被覆によりX線回折における回折線は実質上変化しない。学振法による平均面間隔 $d_{002}$ 値の増加量が0.0005 nm以下であれば、核である黒鉛粒子の有する容量を有効に活用することができる。

40

黒鉛粉末と熱可塑性樹脂との混合は、乾式にてV型混合機など公知の混合装置を用いればよい。均一な混合が好ましいが、せん断力などにより黒鉛粒子が破壊されない範囲であればボールミルやハンマーミルなどの装置を利用することも可能である。

混合物の焼成は、通常、窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で行う。焼成の温度は炭素化が完了する温度であればよいが、通常700以上、好ましくは750以上であり、好ましくは1100以下、より好ましくは1000以下、特に好ましくは950以下である。温度が低すぎると炭素化が不十分で電極活物質としての性能が十分に得られず、また、温度が高すぎると結晶性が高く電解液を分解しやすくなり不可逆容量の低下という本来の目的から好ましくない。昇温速度は特に問われないが、10~500/h、好ましくは20~100/hである。

50

以上のようにして、熱可塑性樹脂の炭化物で被覆された被覆黒鉛粉末は、水銀圧入法による気孔径  $0.012 \mu\text{m} \sim 40 \mu\text{m}$  の累積気孔量が被覆前に比べて 5% 以上増加する。そして、窒素原子を吸着質とした細孔分布解析において t-プロット法による IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) 定義のミクロ孔が実質的に零であり、同時に脱着等温線から見た BJH 法による同定義のメソ孔の量が  $0.01 \text{cc/g}$  以下、且つ、この値が被覆前の量の 60% 以下となる。ここで、ミクロ孔及びメソ孔は、塊状黒鉛粒子群中に存在する細孔のことであり、一般的な分類である IUPAC によれば、細孔の径が  $50 \text{nm}$  を越えるものをマクロ孔、細孔の径が  $2 \text{nm} \sim 50 \text{nm}$  の範囲のものをメソ孔、細孔の径が  $2 \text{nm}$  よりも小さいものをミクロ孔として区別している。また、BJH (Barrett - Joyner - Halenda) 法とは、ポア形状を円柱状と仮定して、ポア表面積の積算値が BET 比表面積に最も近い値となるように解析を行う手法であり、以下の (1) 式に従うものである。

$$v_{12} = \frac{(r_k + \Delta t)^2}{r^2} V_{12} + C_x \Delta t \sum_{r_{\min}}^{r_{\max}} S(r) \Delta r \quad (1) \text{ 式}$$

ここで、 $v_{12}$  は相対圧を  $x_1$  から  $x_2$  に変化させたとき (但し、 $x_1 < x_2$ ) の吸着量の増加分、 $r_k$  は求める孔半径の平均値、 $t$  は多分子吸着層の厚みの変化量、 $r$  はポア半径の平均値、 $V_{12}$  はポア半径  $r_1$  から  $r_2$  の間の孔体積、 $C_x$  は変数 (但し、 $0.75, 0.80, 0.85, 0.90$  から選択)、 $S$  はポア表面積である。

得られた熱可塑性樹脂の炭素化合物で被覆された被覆黒鉛粉末は焼成後粉碎工程を経ることなく、簡単な篩がけによる粒度調整の後、バインダとともにこのバインダを溶解しうる溶剤を用いて分散塗料化が可能である。バインダとしては、電解液等に対して安定である必要があり、耐候性、耐薬品性、耐熱性、難燃性等の観点から各種の材料が使用される。具体的には、シリケート、ガラスのような無機化合物や、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1,1-ジメチルエチレンなどのアルカン系ポリマー、ポリブタジエン、ポリイソプレンなどの不飽和系ポリマー、ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリビニルピリジン、ポリ-N-ビニルピロリドンなどのポリマー鎖中に環構造を有するポリマーが挙げられる。バインダの他の具体例としては、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミドなどのアクリル誘導体系ポリマー、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンシアニドなどの CN 基含有ポリマー、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール系ポリマー、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどのハロゲン含有ポリマー、ポリアニリンなどの導電性ポリマーなどが使用できる。

また上記のポリマーなどの混合物、変成体、誘導体、ランダム共重合体、交互共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体などであっても使用できる。これらの樹脂の重量平均分子量は、通常  $10,000 \sim 3,000,000$ 、好ましくは  $100,000 \sim 1,000,000$  程度である。低すぎると塗膜の強度が低下する傾向にある。一方高すぎると粘度が高くなり電極の形成が困難になることがある。好ましいバインダとしては、フッ素系樹脂、CN 基含有ポリマーが挙げられ、より好ましくはポリフッ化ビニリデンである。

バインダの使用量は、熱可塑性樹脂の炭素化合物が被覆された被覆黒鉛粉末 100 重量部に対して、通常 0.1 重量部以上、好ましくは 1 重量部以上であり、また通常 30 重量部以下、好ましくは 20 重量部以下である。バインダの量が少なすぎると電極の強度が低下する傾向にあり、バインダの量が多すぎるとイオン伝導度が低下する傾向にある。本発明における溶剤としては、用いるバインダを溶解しうるものを適宜選択すればよく、例えば、N-メチルピロリドンや、ジメチルホルムアミドを挙げることができ、好ましくは N-

10

20

30

40

50

メチルピロリドンである。塗料中の溶剤濃度は、少なくとも10wt%であり、通常20wt%以上、好ましくは30wt%以上、さらに好ましくは35wt%以上である。また、上限としては、通常90wt%以下、好ましくは80wt%以下である。溶剤濃度が10wt%以下であると塗布が困難になることがあり、90wt%以上であると塗布膜厚を上げることが困難になると共に塗料の安定性が悪化することがある。

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例になんら限定されるものではない。

(実施例1)

学振法による平均面間隔 $d_{002}$ が0.3354nm、結晶子の三次元的大きさを示す $L(112)$ が27nm、平均粒子径20 $\mu\text{m}$ である天然黒鉛粉100重量部にポリビニルアルコール粉末50重量部を混合機を用いて室温にて10分間、乾式混合した。この混合した黒鉛粉末を黒鉛製のルツボに移し蓋をして窒素気流中で900 $^{\circ}\text{C}$ まで300/hで昇温し、900 $^{\circ}\text{C}$ で1時間保持した後冷却した。次いで、63 $\mu\text{m}$ の篩目の篩を通して、平均粒子径24 $\mu\text{m}$ に対する標準偏差の比( $\sigma/D$ )が0.012、メソ孔量が0.0051cc/gである表面を炭素化物で被覆された被覆黒鉛粉末を得た。この被覆黒鉛粉末をポリフッ化ビニリデン樹脂からなるバインダの量が10wt%となるようN-メチルピロリドンを溶剤としてスラリーを調整した。このスラリーを銅箔に塗布後、十分に溶剤を揮発させ、ロールプレスを用いて大凡の密度が1.0g/cm<sup>3</sup>になるように圧延して負極を得た。この負極を用いて、三極セルを作製した。対極、参照極にはリチウム金属を用い、電解液には1M-LiClO<sub>4</sub>を含むエチレンカーボネート(EC)/ジメチルカーボネート(DMC)(=1/1vol%)を用いた。得られた三極セルを25 $^{\circ}\text{C}$ で、1.56mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で4mVまで定電流充電し、その後定電圧で電流値が0.02mA/cm<sup>2</sup>になるまで充電し、その後1.56mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で1.5Vまで放電させた。

(実施例2)

ポリビニルアルコール粉末の配合量を25重量部とする以外は実施例1と同様の処方で平均粒子径24 $\mu\text{m}$ に対する標準偏差の比( $\sigma/D$ )が0.015、メソ孔量が0.0083cc/gである炭素化物で被覆された被覆黒鉛粉末を得た。これを用いて、実施例1と同様の電気化学測定を行った。

(実施例3)

ポリビニルアルコール粉末の配合量を75重量部とする以外は実施例1と同様の処方で平均粒子径24 $\mu\text{m}$ に対する標準偏差の比( $\sigma/D$ )が0.0085、メソ孔量が0.0060cc/gである炭素化物で被覆された被覆黒鉛粉末を得た。これを用いて、実施例1と同様の電気化学測定を行った。

(実施例4)

実施例3と同様に作製した被覆黒鉛粉末を使用し、電解液に1M-LiClO<sub>4</sub>を含むEC/プロピレンカーボネート(PC)(=3/1vol%)を使用した以外は実施例1と同様の方法で電気化学測定を行った。

(実施例5)

学振法による平均面間隔 $d_{002}$ が0.3354nm、結晶子の三次元的大きさを示す $L(112)$ が27nm、平均粒子径12 $\mu\text{m}$ の天然黒鉛粉50重量部に対し、学振法による平均面間隔 $d_{002}$ が0.3354nm、結晶子の三次元的大きさを示す $L(112)$ が27nm、平均粒子径24 $\mu\text{m}$ の天然黒鉛粉を50重量部混合した混合粉末を使用した以外は実施例1と同様の処方で平均粒子径19 $\mu\text{m}$ に対する標準偏差の比( $\sigma/D$ )が0.011、メソ孔量が0.0083cc/gである炭素化物で被覆された被覆黒鉛粉末を得た。これを用いて、実施例1と同様の電気化学測定を行った。

(実施例6)

学振法による平均面間隔 $d_{002}$ が0.3355nm、結晶子の三次元的大きさを示す $L(112)$ が27nm、平均粒子径19 $\mu\text{m}$ で天然黒鉛粉100重量部に実施例1と同じ処理を施し、平均粒子径23 $\mu\text{m}$ に対する標準偏差の比( $\sigma/D$ )が0.008、メソ

10

20

30

40

50

孔量が  $0.0055 \text{ cc/g}$  である炭素化物で被覆された被覆黒鉛粉末を得た。これを用いて、実施例 1 と同様の電気化学測定を行った。

(実施例 7)

実施例 1 に示す三極セルにおいて、電解液を  $1 \text{ M-LiPF}_6$  を含む EC / ジエチルカーボネート (DEC) ( $= 3 / 7 \text{ vol} \%$ ) とし、実施例 1 と同じ条件で充電を行い、 $3.12 \text{ mA cm}^{-2}$  の電流密度で放電を行った。雰囲気温度が  $25^\circ \text{C}$  の時は、 $363.6 \text{ mAh/g}$  の放電容量を得た。また、雰囲気温度が  $-5^\circ \text{C}$  の時は、 $311.2 \text{ mAh/g}$  であり、 $25^\circ \text{C}$  に対する容量維持率は  $85.6 \%$  であった。

(比較例 1)

ポリビニルアルコール粉末の配合量を 10 重量部とする以外は実施例 1 と同様の処方で平均粒子径  $2.4 \mu\text{m}$  に対する標準偏差の比 ( $\sigma / D$ ) が  $0.018$ 、メソ孔量が  $0.0135 \text{ cc/g}$  である炭素化物で被覆された被覆黒鉛粉末を得た。これを用いて、実施例 1 と同様の電気化学測定を行った。

(比較例 2)

ポリビニルアルコール粉末の配合量を 200 重量部とする以外は実施例 1 と同様の処方で平均粒子径  $2.4 \mu\text{m}$  に対する標準偏差の比 ( $\sigma / D$ ) が  $0.007$ 、メソ孔量が  $0.0055 \text{ cc/g}$ 、R 値が  $0.51$  である炭素化物で被覆された被覆黒鉛粉末を得た。これを用いて、実施例 1 と同様の電気化学測定を行った。

(比較例 3)

乾式混合後の熱処理を実施例 1 よりも低い  $600^\circ \text{C}$  で行った以外は実施例 1 と同様の処方で平均粒子径  $2.4 \mu\text{m}$  に対する標準偏差の比 ( $\sigma / D$ ) が  $0.012$ 、メソ孔量が  $0.0050 \text{ cc/g}$ 、R 値が  $0.47$ 、 $H/C$  が  $0.02$  である炭素化物で被覆された被覆黒鉛粉末を得た。これを用いて、実施例 1 と同様の電気化学測定を行った。

(比較例 4)

乾式混合後の熱処理を実施例 1 よりも高い  $1300^\circ \text{C}$  で行った以外は実施例 1 と同様の処方で平均粒子径  $2.4 \mu\text{m}$  に対する標準偏差の比 ( $\sigma / D$ ) が  $0.012$ 、メソ孔量が  $0.0063 \text{ cc/g}$  で、 $400^\circ \text{C}$ 、空気流量  $3 \text{ l/min}$  の雰囲気中で 1 時間酸化させた場合の酸化消耗率が  $0.13 \text{ wt} \%$  である炭素化物で被覆された被覆黒鉛粉末を得た。これを用いて、実施例 1 と同様の電気化学測定を行った。

(比較例 5)

比較例 4 と同様に作製した被覆黒鉛粉末を使用し、電解液に  $1 \text{ M-LiClO}_4$  を含む EC / プロピレンカーボネート (PC) ( $= 3 / 1 \text{ vol} \%$ ) を使用した以外は実施例 1 と同様の方法で電気化学測定を行った。

(比較例 6)

学振法による平均面間隔  $d_{002}$  が  $0.3356 \text{ nm}$ 、結晶子の三次元的大きさを示す  $L(112)$  が  $19 \text{ nm}$ 、平均粒子径  $6.1 \mu\text{m}$  である天然黒鉛粉を使用した以外、実施例 1 と同様の処方により、平均粒子径  $8.2 \mu\text{m}$  に対する標準偏差の比 ( $\sigma / D$ ) が  $0.032$ 、メソ孔量が  $0.0202 \text{ cc/g}$  である炭素化物で被覆された被覆黒鉛粉末を得た。これを用いて、実施例 1 と同様の電気化学測定を行った。

(比較例 7)

実施例 1 に使用した天然黒鉛粉に、炭素化物を被覆することなく使用し、この黒鉛粉末をポリフッ化ビニリデン樹脂からなるバインダの量が  $10 \text{ wt} \%$  となるよう N-メチルピロリドン を溶剤としてスラリーを調整した。このスラリーを銅箔に塗布後、十分に溶剤を揮発させ、ロールプレスを用いて大凡の密度が  $1.0 \text{ g/cm}^3$  になるように圧延して負極を得た。この負極を用いて、三極セルを作製した。対極、参照極にはリチウム金属を用い、電解液に  $1 \text{ M-LiClO}_4$  を含む EC / プロピレンカーボネート (PC) ( $= 3 / 1 \text{ vol} \%$ ) を使用した。得られた三極セルを  $1.56 \text{ mA cm}^{-2}$  の電流密度で  $4 \text{ mV}$  まで定電流充電し、その後定電圧で電流値が  $0.02 \text{ mA cm}^{-2}$  になるまで充電し、その後  $1.56 \text{ mA cm}^{-2}$  の電流密度で  $1.5 \text{ V}$  まで放電させた。

(比較例 8)



---

フロントページの続き

- (72)発明者 星 和人  
日本国香川県三豊郡大野原町中姫 2 1 8 1 - 2 東洋炭素株式会社内
- (72)発明者 野 崎 秀彦  
日本国香川県三豊郡大野原町中姫 2 1 8 1 - 2 東洋炭素株式会社内
- (72)発明者 東城 哲朗  
日本国香川県三豊郡大野原町中姫 2 1 8 1 - 2 東洋炭素株式会社内
- (72)発明者 曾我部 敏明  
日本国香川県三豊郡大野原町中姫 2 1 8 1 - 2 東洋炭素株式会社内

審査官 國島 明弘

- (56)参考文献 特開平 1 0 - 1 6 2 8 5 8 ( J P , A )  
特開 2 0 0 1 - 2 2 9 9 1 7 ( J P , A )  
特開 2 0 0 1 - 1 9 6 0 9 7 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01M 4/58  
C01B 31/04  
H01M 4/02