

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

H01M 4/58

H01M 4/36 H01M 10/40

# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99127820.8

[43]公开日 2000年8月2日

[11]公开号 CN 1261729A

[22]申请日 1999.11.26 [21]申请号 99127820.8

[30]优先权

[32]1998.11.27JP [33]JP [31]336796/1998

[32]1999.3.25 [33]JP [31]80904/1999

[71]申请人 三菱化学株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 石原正司 龟田隆

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 杨丽琴

权利要求书 2 页 说明书 22 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 电极用碳质材料和使用该电极碳质材料的非水二次电池

[57]摘要

披露一种电极用碳质材料和电极用多层结构碳质材料,其特征在于,该电极用碳质材料按照广角 X 射线衍射法(002)面的面间隔( $d_{002}$ )不足 0.337nm,微晶尺寸( $L_c$ )在 90nm 以上,氩离子激光器喇曼频谱的  $1360\text{cm}^{-1}$  的峰值强度与  $1580\text{cm}^{-1}$  的峰值强度比的 R 值在 0.20 以上,并且摇实密度在  $0.75\text{g}/\text{cm}^3$  以上;在把该电极用碳质材料与有机化合物混合后,通过碳化该有机化合物来制造电极用多层结构碳质材料。使用本发明的电极用碳质材料或电极用多层结构碳质材料的电池容量大,初期循环中确认的不可逆容量小,循环的容量维持率优良,尤其快速充放电性被极大地改善。

ISSN 1008-4274

## 权利要求书

1. 一种电极用碳质材料，其特征在于，该电极用碳质材料按照广角 X 射线衍射法的 (002) 面的面间隔 ( $d_{002}$ ) 不足 0.337nm，微晶尺寸 ( $L_c$ ) 在 90nm 以上，氩离子激光器喇曼频谱的  $1360\text{cm}^{-1}$  的峰值强度与  $1580\text{cm}^{-1}$  的峰值强度比的 R 值在 0.20 以上，并且摇实密度在  $0.75\text{g/cm}^3$  以上。
2. 如权利要求 1 所述的电极用碳质材料，其特征在于，纯密度在  $2.21\text{g/cm}^3$  以上。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的电极用碳质材料，其特征在于，BET 比表面积  $18\text{m}^2/\text{g}$  以下。
4. 如权利要求 1-3 中任一项所述的电极用碳质材料，其特征在于，平均粒径为  $2-50\mu\text{m}$ 。
5. 如权利要求 1-4 中任一项所述的电极用碳质材料，其特征在于，氩离子激光器喇曼频谱的  $1580\text{cm}^{-1}$  的峰值半值幅度在  $20\text{cm}^{-1}$  以上。
6. 如权利要求 1-5 中任一项所述的电极用碳质材料，其特征在于，平均圆形成度在 0.94 以上。
7. 如权利要求 1-6 中任一项所述的电极用碳质材料，其特征在于，通过进行处理前后的平均粒径比达到 1 以下的力学能量处理来制造碳质材料。
8. 如权利要求 7 所述的电极用碳质材料，其特征在于，所述碳质材料为鳞片状石墨或鳞状石墨。
9. 如权利要求 7 或 8 所述的电极用碳质材料，其特征在于，所述碳质材料为按照广角 X 射线法的 (002) 面的面间隔 ( $d_{002}$ ) 不足 0.340nm、微晶尺寸 ( $L_c$ ) 在 30nm 以上、纯密度在  $2.25\text{g/cm}^3$  以上的石墨质粉末或碳质粉末。
10. 如权利要求 9 所述的电极用碳质材料，其特征在于，所述碳质材料为按照广角 X 射线法的 (002) 面的面间隔 ( $d_{002}$ ) 不足 0.337nm、微晶尺寸 ( $L_c$ ) 在 90nm 以上、平均粒径在  $10\mu\text{m}$  以上的石墨质粉末或碳质粉末。
11. 如权利要求 7-10 中任一项所述的电极用碳质材料，其特征在于，通过所述力学能量处理，使 R 值达到 1.5 倍以上。
12. 一种电极用多层结构碳质材料，其特征在于，在把权利要求 1-11 中任一项所述的电极用碳质材料与至少一种有机化合物混合后，通过碳化该有机化

合物来制造电极用多层结构碳质材料。

13.如权利要求 12 所述的电极用多层结构碳质材料，其特征在于，至少经过两个工序，即按照需要把电极用碳质材料和有机化合物混合在溶剂中，得到混合物的工序，和在惰性气体气氛下或非氧化气氛下加热得到的混合物至 500-5 3000°C，碳化有机化合物的工序来制造电极用多层结构碳质材料。

14.如权利要求 13 所述的电极用多层结构碳质材料，其特征在于，在得到所述混合物后，利用加热该混合物除去溶剂来进行所述碳化工序。

15.如权利要求 13 或 14 所述的电极用多层结构碳质材料，其特征在于，在进行所述碳化工序后，把得到的碳化物质进行粉末加工。

10 16.一种非水二次电池，其特征在于，在包括含可吸收和释放锂的碳质材料的负极、正极、以及由溶质和非水溶剂构成的非水电解液的非水电解液二次电池中，所述碳质材料的至少一部分为权利要求 1-11 中任一项所述的电极用碳质材料。

15 17.一种非水二次电池，其特征在于，在包括含可吸收和释放锂的碳质材料的负极、正极、以及由溶质和非水溶剂构成的非水电解液的非水电解液二次电池中，所述碳质材料的至少一部分为权利要求 12-15 中任一项所述的电极用多层结构碳质材料。

20 18.如权利要求 16 或 17 所述的非水二次电池，其特征在于，所述溶质是由  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  组成的组中选择的一种以上的化合物。

19.如权利要求 16-18 中任一项所述的非水二次电池，其特征在于，所述非水溶剂含有环状碳酸酯和链状碳酸酯。

# 说明书

## 电极用碳质材料和使用该电极 碳质材料的非水二次电池

5

本发明涉及电极用碳质材料和使用该电极用碳质材料的非水二次电池。特别涉及可构成大容量下具有良好的快速充放电性的非水二次电池的电极用碳质材料，尤其是作为负极用的碳质材料。

近年来，伴随着电子装置的小型化，不断需要大容量的二次电池。与镍镉  
10 电池、镍氢电池相比，能量密度大的锂二次电池特别引人注目。作为其负极材料，开始虽尝试使用锂金属，但判明在反复充放电后树脂状（树枝状）地析出锂，贯通隔板直至正极，存在使两极短路的危险性。因此，着眼于代替金属电极，可以防止树枝发生的碳系材料。

作为使用碳系材料的非水电解液二次电池，以结晶度低的非石墨性碳质材  
15 料作为负极的电池首先上市。接着，使用结晶度高的石墨类电池上市，并延续至今。石墨的电气容量在理论上最大为 372mAh/g，如果适当地进行电解液的选择，那么可以获得大充放电容量的电池。

而且，在特开平 4-171677 号公报中披露了使用带有多层结构的碳质材料。这是考虑到把结晶性高的石墨的长处（高容量并且不可逆容量小）和短处（碳  
20 酸丙烯酯系分解型电解液）与结晶度低的碳质材料的长处（作为电解液的稳定性优良）和短处（不可逆容量大）进行组合，利用各自的长处，补偿短处。

与非石墨性碳质材料相比，石墨类（石墨和包含石墨的多层碳质物）的结晶性高，纯密度大。因此，如果使用这种石墨类的碳质材料构成负极，那么可获得高的电极填充性，可以提高电池的体积能量密度。在用石墨系粉末构成负  
25 极的情况下，把粉末和粘合剂混合，制成添加分散剂的浆料，把该浆料涂敷在作为集电体的金属箔上，然后，采用一般的干燥分散剂的方法。此时，以加强向粉末的集电体的压接和提高电极的基极板厚度均匀化、极板容量为目的，一般还设有进行压缩成形的工序。利用该压缩工序，使负极的极板密度提高，和电池的平均体积能量密度进一步提高。

30 但是，具有高结晶性的工业上可得到的一般石墨材料，其颗粒形状为鳞片

状、鳞状、板状。可以认为该颗粒形状为鳞片状、鳞状、板状的原因在于，通过碳结晶点阵面在一个方向上层积生长变成石墨结晶性石墨。在把这些石墨材料用于非水电解液二次电池的负极情况下，因其结晶性高的缘故显示出不可逆容量小的大放电容量，但因颗粒形状为鳞片状、鳞状、板状，所以锂离子出入的结晶边缘面的存在量少，由于与锂离子出入无关的微粒面（pearl）的存在量多，所以可发现在高电流密度下的快速充放电中容量下降。此外，如果石墨质颗粒经上述极板制造工序进行极板化，那么极板密度按照压缩度上升，但另一方面，由于未充分确保颗粒间隙，所以存在妨碍了锂离子的移动，使电池快速充放电性降低的问题。

而且，在把板状的石墨质颗粒作为电极成形的情况下，因浆料涂敷工序、极板压缩工序的影响，粉末的板面按高概率与电极极板面平行地排列。因此，构成各个粉末颗粒的石墨微晶的边缘面按比较高的概率与电极面垂直的位置关系成形。如果在这样的极板状态下进行充放电，那么在正负极间移动、进入和脱离石墨的锂离子一旦必须旋入粉末表面，就存在明显不利于电解液中离子移动效率方面的问题。而且，残留在成形后电极中的空隙因颗粒呈板状形状，所以对于电极外部，还存在会关闭的问题。就是说，由于电极外部的电解液的自由流通被妨碍，所以存在锂离子的移动受妨碍的问题。

另一方面，作为锂离子出入的结晶边缘面比率高并且极板内的锂离子移动时可确保必要空隙的呈球状形态的负极材料，提出了介碳微泡石墨化物，并已经商品化。如果边缘面的比率高，那么锂离子可出入颗粒的面积增加，此外，如果形状为球状，那么即使经上述极板压缩工序，在各个粉末颗粒中，不会有选择地取向，维持边缘面的各向同性，良好地维持在电极板中的离子移动速度。而且，电极内部残存的空隙因该颗粒形状的缘故处于与电极外部连通的状态，锂离子的移动比较自由，成为与快速充放电对应的电极结构。但是，众所周知，由于介碳微泡作为石墨的结晶结构水平低，所以电气容量的界限低于 300mAh/g，比鳞片状、鳞状、板状的石墨差。

着眼于这些问题，还进行了规定在非水电解液二次电池中使用的石墨形状的发明。例如，在特开平 8-180873 号公报中披露了规定鳞片状颗粒与非鳞片状颗粒比率等的发明。另一方面，与此相反，在特开平 8-83610 号公报中，记述了鳞片状颗粒较好。

在实用电池中，要求兼备高电气容量和良好快速充放电性的电极。但是，至今仍不能提供充分满足这种要求的电极。因此，特别强烈地期望改善鳞片状、鳞状、板状的石墨质材料的快速充放电性。

因此，本发明鉴于以往的要求，目的在于解决以往技术的问题。就是说，  
5 目的在于提供一种材料的电极填充性高，具有高能量密度，并且快速充放电性良好的电极用碳质材料。

为了实现上述目的，本发明人深入研讨的结果，得到这样的观点，为了改善电极的性能，通过石墨颗粒内部为高结晶来维持高放电容量，通过使用使成板状的石墨颗粒厚度方向比较厚，并且特别是在颗粒表面附近部分使粒面粗糙  
10 （在微粒面上有裂纹和弯曲的结晶边缘部分露出的颗粒）的边缘部分存在率变高的石墨颗粒，增加锂离子可出入的部分量，而且通过使用石墨颗粒形状更接近球状的填充性高的碳质材料，提高颗粒的各向同性配置即边缘部分各向同性配置，从而可获得大容量快速充放电性、循环特性良好的电极。

本发明的电极用碳质材料是根据这种发现完成的，第一，本发明的特征在  
15 于，按照广角 X 射线衍射法的 (002) 面的面间隔 ( $d_{002}$ ) 不足 0.337nm，微晶尺寸 ( $L_c$ ) 在 90nm 以上，氦离子激光器喇曼频谱的  $1360\text{cm}^{-1}$  的峰值强度与  $1580\text{cm}^{-1}$  的峰值强度比的 R 值在 0.20 以上，并且摇实密度在  $0.75\text{g/cm}^3$  以上，第二，本发明的特征在于，在把具有上述特性的碳质材料与有机化合物混合后，使用将该有机化合物碳化后得到的多层结构碳质材料作为电极用碳质材料，第  
20 三，在包括含可吸收和释放锂的碳质材料的负极、正极、以及由溶质和有机溶剂构成的非水电解液的非水电解液二次电池中，该非水二次电池的特征在于，所述碳质材料的至少一部分为具有上述特性的碳质材料或多层结构碳质材料。

以下，详细说明本发明的电极用碳质材料、电极用多层结构碳质材料和二次电池。

### 25 电极用碳质材料

本发明的电极用碳质材料的特征在于，按照广角 X 射线衍射法，(002) 面的面间隔 ( $d_{002}$ ) 和微晶尺寸 ( $L_c$ )，以及氦离子激光器喇曼频谱中  $1360\text{cm}^{-1}$  的峰值强度与  $1580\text{cm}^{-1}$  的峰值强度比的 R 值和堆积密度都在预定的范围内。

就是说，本发明的电极用碳质材料按照广角 X 射线衍射法，(002) 面的  
30 面间隔 ( $d_{002}$ ) 不足 0.337nm，微晶尺寸 ( $L_c$ ) 在 90nm 以上。此外，本发明

的电极用碳质材料选择使用其在氦离子激光器喇曼频谱中的  $1360\text{cm}^{-1}$  的峰值强度与  $1580\text{cm}^{-1}$  的峰值强度比的 R 值在 0.20 以上，在 0.23 以上更好，在 0.25 以上最好。R 值的上限可以在 0.9 以下，在 0.7 以下更好，在 0.5 以下最好。而且，本发明的电极用碳质材料具有摇实密度在  $0.75\text{g}/\text{cm}^3$  以上的特征，在  $0.80\text{g}/\text{cm}^3$  以上更好，此外，上限可以在  $1.40\text{g}/\text{cm}^3$  以下，在  $1.20\text{g}/\text{cm}^3$  以下更好。

按照广角 X 射线衍射法，(002) 面的面间隔 ( $d_{002}$ ) 和微晶尺寸 ( $L_c$ ) 是表示碳质材料体积结晶性的值，(002) 面的面间隔 ( $d_{002}$ ) 的值越小，并且微晶尺寸 ( $L_c$ ) 越大，那么表示是结晶性高的碳质材料。此外，在本发明中，氦离子激光器喇曼频谱中  $1360\text{cm}^{-1}$  的峰值强度与  $1580\text{cm}^{-1}$  的峰值强度比的 R 值是表示碳颗粒表面附近 (从颗粒表面至  $100\text{\AA}$ ) 的结晶性指标，R 值越大结晶性越低，并表示结晶状态混乱。

就是说，在本发明中，按照广角 X 射线衍射法，(002) 面的面间隔 ( $d_{002}$ ) 不足  $0.337\text{nm}$ ，微晶尺寸 ( $L_c$ ) 在  $90\text{nm}$  以上，并且氦离子激光器喇曼频谱中  $1360\text{cm}^{-1}$  的峰值强度与  $1580\text{cm}^{-1}$  的峰值强度比的 R 值在 0.20 以上的电极用碳质材料的碳颗粒结晶性高，表示颗粒的表面附近部分粗糙并且变形多的状态即边缘部分存在量大。而且，摇实密度在  $0.75\text{g}/\text{cm}^3$  以上的电极用碳质材料表示电极填充率高，颗粒形状为圆形。

在本说明书中，‘摇实密度’指 1000 次堆积后的体积密度，按下式表示。

摇实密度=填充粉末的质量/粉末的填充体积

粉末颗粒的填充结构根据颗粒的大小、形状、颗粒间相互作用力的程度等来控制，但在本说明书中，作为定量议论填充结构的指标，采用摇实密度。

作为表示堆积填充作用的公式，提出过各种公式。作为其一例，可举出下式：

$$\rho - \rho_n = A \exp(-k \cdot n)$$

其中， $\rho$  是填充结束时的体积密度， $\rho_n$  是第  $n$  次填充时的体积密度， $k$  和  $A$  是常数。在本说明书中，‘摇实密度’是把对  $20\text{cm}^3$  单元的 1000 次堆积填充时的体积密度 ( $\rho_{1000}$ ) 作为最终的体积密度。

本发明的电极用碳质材料应满足这些条件，其它物性没有特别限制。但是，其它物性的优选范围如以下所述。

本发明的电极用碳质材料的平均粒径可以在  $2\text{-}50\mu\text{m}$  的范围内，在  $4\text{-}35\mu\text{m}$

的范围内较好，在 5-27 $\mu\text{m}$  的范围内更好，在 7-19 $\mu\text{m}$  的范围内最好。再有，在本说明书中，用 ‘-’ 记述的范围表示包括在 ‘-’ 前后记述数值的范围。

本发明的电极用碳质材料的 BET 比表面积不足 18 $\text{m}^2/\text{g}$ ，并且可以在 15 $\text{m}^2/\text{g}$  以下，在 13 $\text{m}^2/\text{g}$  以下更好。

5 此外，氙离子激光器喇曼光谱中的 1580 $\text{cm}^{-1}$  峰值的半值幅度在 20 $\text{cm}^{-1}$  以上，上限可以在 27 $\text{cm}^{-1}$  以下，可以特别使用选择 21-26 $\text{cm}^{-1}$ 。而且，本发明的电极用碳质材料的纯密度可以在 2.21 $\text{g}/\text{cm}^3$  以上，在 2.22 $\text{g}/\text{cm}^3$  以上更好，在 2.24 $\text{g}/\text{cm}^3$  以上最好。

10 在使用 CCD 照相机，摄影每个分散在溶液中的数千个颗粒，可算出其平均形状参数的流动式颗粒象解析计中，本发明的电极用碳质材料以所有颗粒为对象的平均圆形度最好达到 0.94 以上（按以颗粒面积相当的圆周长为分子，以摄象颗粒投影象的周长为分母的比率，颗粒象越接近真圆，比率就越接近 1，颗粒象细长或越凹凸不平，比率值就越小）。

15 此外，本发明的电极用碳质材料在氙离子激光器喇曼光谱中 1580 $\text{cm}^{-1}$  附近的峰值面积（1480-1680 $\text{cm}^{-1}$  的积分值）与 1360 $\text{cm}^{-1}$  附近的峰值面积（1260-1460 $\text{cm}^{-1}$  的积分值）的面积比的 G 值可以不足 3.0，不足 2.5 更好，下限没有特别限制，但最好在 1.0 以上。

在本发明的电极用碳质材料中，可以使用天然出产的碳质材料，也可以使用人工的碳质材料。

20 此外，本发明的电极用碳质材料的制造方法也没有特别限制。因此，例如使用筛选和风力分级等分离装置，也可以选择获得具有上述特性的电极用碳质材料。最好的制造方法是对于天然出产的碳质材料和人工制造的碳质材料，施加改质的力学能量处理，制造电极用碳质材料的方法。因此，以下说明这种力学能量处理。

25 作为施加力学能量处理对象的碳质材料原料有天然或人造的石墨质粉末和作为石墨前体的碳质粉末。这些石墨质粉末和碳质粉末最好是面间隔（d002）不足 0.340nm、微晶尺寸（Lc）在 30nm 以上、纯密度在 2.25 $\text{g}/\text{cm}^3$  以上的粉末。其中，面间隔（d002）不足 0.338nm 较好，不足 0.337nm 更好。此外，微晶尺寸（Lc）在 90nm 以上较好，在 100nm 以上更好。平均粒径可以在 10 $\mu\text{m}$  以上，  
30 在 15 $\mu\text{m}$  以上较好，在 20 $\mu\text{m}$  以上更好，在 25 $\mu\text{m}$  以上最好。对于平均粒径的





进行各向同性平均化，获得实际上按球换算的颗粒直径分布。

在为了制造本发明的电极用碳质材料进行的力学能量处理中，处理前后的平均粒径比可达到 1 以下。对此，如果成粒，那么平均粒径比就变为 1 以上，并且摇实密度也会上升。由于可以预料成粒的粉末通过最终成形过程可返回处  
5 理前的状态，因而成粒的粉末不好。

力学能量处理是为了使粉末颗粒处理前后的平均粒径比达到 1 以下，并且在减小颗粒尺寸的同时，控制颗粒形状的处理。在粉碎、分级、混合、成粒、表面改质、反应等颗粒设计中可灵活使用的工学单位操作中，力学能量处理属于粉碎处理。

10 粉碎指在物质上施加力，使其大小减小，调节物质的粒径、粒度分布和填充性。按对物质施加的力的种类、处理形态来分类粉碎处理。在物质上施加的力大致分为脉动切割力（冲击力）、按压力（压缩力）、摩擦力（磨碎力）、切削力（剪切力）四种。另一方面，处理形态大致分为在颗粒内部使裂纹不断产生、传播的体积粉碎，和不断切削颗粒表面的表面粉碎两种。体积粉碎利用  
15 冲击力、压缩力、剪切力来进行，而表面粉碎利用磨碎力、剪断力来进行。粉碎是把这些物质上施加的力的种类和处理形态进行各种组合的处理。其组合可以按照处理目的适当决定。

粉碎还有使用爆破等化学反应和体积膨胀的情况，但一般使用粉碎机等机械装置来进行。在本发明的电极用碳质材料制造上使用的粉碎处理与有无体积  
20 粉碎无关，最好是最终表面处理所占比例变高那样的处理。这是因为颗粒的表面粉碎对获得石墨质颗粒或碳质颗粒的角，在颗粒形状上导入圆形是很重要的缘故。具体地说，可以一边进行某种程度的体积粉碎一边进行表面处理，也可以基本上不进行体积粉碎仅进行表面处理，而且，也可以同时进行体积粉碎和表面处理。最终进行表面粉碎，最好进行从颗粒的表面获得角那样的粉碎处理。

25 从可进行上述优选处理的装置中选择进行力学能量处理的装置。在本发明人研讨时，发现在主体上反复进行包括颗粒相互作用的压缩、摩擦、剪切力等的机械作用，把冲击力提供给颗粒的装置是有效的。具体地说，最好是在套管内部有设置多个叶片的转子，通过使该转子高速旋转，对于向内部导入的碳质材料产生冲击压缩、摩擦、剪切等机械作用，一边进行体积粉碎一边进行表面  
30 处理的装置。此外，最好有通过使碳质材料循环或对流反复产生机械作用的机

构。

作为这种优选装置的一例，可以举出（株）奈良机械制作所制的ハイブリダイゼーションシステム。在使用该装置进行处理的情况下，旋转滚轮的圆周速度达到 30-100m/秒较好，达到 40-100m/秒更好，达到 50-100m/秒最好。此外，处理可简单地仅通过碳质材料，但在装置内循环 30 秒以上或进行滞留处理较好，在装置内循环 1 分钟以上或进行滞留处理更好。

在作为原料的碳质粉末的纯密度不足 2.25，结晶性不那样高的情况下，在进行力学能量处理后，最好还进行提高结晶性的热处理。热处理可以在 2000℃ 以上进行，在 2500℃ 以上进行更好，在 2800℃ 以上进行最好。

通过进行这种力学能量处理，石墨质颗粒或碳质颗粒仍整体地维持高结晶性，只有颗粒表面附近变粗，成为变形和边缘露出的颗粒。因此，使锂离子可出入的面增加，在高电流密度下也可以保持大容量。

颗粒的结晶性和颗粒表面的粗糙度，即作为结晶边缘面存在量的指标，可以采用按照广角 X 射线衍射法的 (002) 面的面间隔 (d002)、微晶尺寸 (Lc)、和氦离子激光器喇曼频谱中 1360cm<sup>-1</sup> 的峰值强度与 1580cm<sup>-1</sup> 的峰值强度比的 R 值。一般来说，碳质材料的 (002) 面的面间隔 (d002) 的值越小，微晶尺寸 (Lc) 越大，那么 R 值就越小。就是说，所有石墨质颗粒或碳质颗粒大致都变为相同的结晶状态。对此，本发明的电极用碳质材料的 (002) 面的面间隔 (d002) 的值小，微晶尺寸 (Lc) 大，但 R 值获得大值。就是说，碳质材料容积的结晶性高，但碳颗粒表面附近（从颗粒表面至 100Å）的结晶性混乱，表示边缘面的露出增多。

此外，该力学能量处理在颗粒上导入圆形，可以提高这些颗粒的填充性。

为了提高粉末颗粒的填充性，已知可以进入颗粒与颗粒之间的空隙，填充更小的颗粒。因此，对于碳质或石墨质颗粒，进行粉碎等处理，如果粒径变小，那么就可认为填充性提高，但按这种方法，即使粒径变小，一般来说，填充性反而会下降。作为其原因，可以认为经粉碎颗粒形状会变得更不定形的缘故。

另一方面，粉末颗粒群中一个颗粒（关注颗粒）上接触的颗粒个数（配位数 n）越多，填充层的空隙占有比例就越下降。就是说，作为对填充率产生影响的因素，颗粒的大小比率与组成比例，即粒径分布是很重要的。但是，该研讨是用模型的球形颗粒群进行的研讨，在本发明中使用的处理前的碳质或石墨

质颗粒为鳞片状、鳞状、板状，仅简单地按一般的粉碎、分级等控制粒径分布，即使尝试提高填充率，也不可能产生那种高填充状态。

一般来说，鳞片状、鳞状、板状的碳质或石墨质颗粒存在颗粒直径越小填充性越差的倾向。这是因为经粉碎颗粒更不定形化，此外，颗粒的表面上‘毛刺’、‘剥落’、‘弯曲’等突起状物生成增加，而且在颗粒表面上，因更微细的不定形颗粒按某种强度粘接等原因，使邻接颗粒之间的阻抗变大，填充性恶化。如果减少这些不定形性，使颗粒形状接近球形，那么即使颗粒直径变小，填充性的减小也很少，在理论上，无论大粒径碳粉末还是小粒径碳粉末，都应该表示相同程度的摇实密度。

10 在本发明人的研讨中，在纯密度大致相等，平均粒径也大致相等的碳质或石墨质颗粒中，可确认形状越接近球状，摇实密度就越显示出大值。就是说，在颗粒形状中产生球形，接近球状是很重要的。如果颗粒形状接近球状，那么粉末的填充性也同时极大地提高。

15 在本发明中，按照以上理由，在球形化度指标中采用粉末的摇实密度。在处理后的粉末颗粒的填充性比处理前上升的情况下，根据采用的处理方法，可以认为是颗粒球状化的结果。此外，在本发明的方法中，与按一般粉碎得到的相同程度的粒径碳质材料的摇实密度相比，在一边使粒径下降一边进行处理情况下得到的碳质材料的摇实密度如果较大时，那么可以认为是球状化的结果。

20 在本发明中，在进行力学能量处理后，进行分级，得到除去微粉和/或粗粉的碳质或石墨质颗粒。分级可以采用众所周知的方法。

25 通过进行上述处理，把氩离子激光器喇曼频谱中  $1360\text{cm}^{-1}$  的峰值强度与  $1580\text{cm}^{-1}$  的峰值强度比的 R 值为 0.01-0.25、按照广角 X 射线法 (002) 面的面间隔 ( $d_{002}$ ) 不足  $0.337\text{nm}$ 、微晶尺寸 ( $L_c$ )  $90\text{nm}$  以上的石墨质粉末原料经力学能量处理，可以提供处理过的石墨粉末，该粉末的氩离子激光器喇曼频谱中  $1580\text{cm}^{-1}$  的峰值强度与  $1360\text{cm}^{-1}$  的峰值强度比的 R 值为处理前的石墨粉末 R 值的 1.5 倍以上，可以在 2 倍以上，上限没有特别限制但通常在 10 以下，最好采用 7 倍，按照广角 X 射线法 (002) 面的面间隔 ( $d_{002}$ ) 不足  $0.337\text{nm}$ ，微晶尺寸 ( $L_c$ )  $90\text{nm}$  以上，并且摇实密度在  $0.75\text{g/cm}^3$  以上。

#### 电极用多层结构碳质材料

30 在经烧制工序被碳化的有机化合物和具有上述特性的本发明的电极用碳质

材料混合后，通过烧制碳化该有机化合物，可以调制本发明的电极用多层结构碳质材料。

与电极用碳质材料混合的有机化合物只要是经烧制可碳化的物质，其种类就不受限制。因此，有进行液相碳化的有机化合物，也有进行固相碳化的有机化合物。此外，与电极用碳质材料混合的有机化合物可以是单一的有机化合物，也可以是多种有机化合物的混合物。

作为进行液相碳化的有机化合物，可以使用从软沥青至硬沥青的焦油沥青，煤液化油等的煤系重质油，沥青质等直流系重质油，原油，挥发油等的热分解时产生的挥发焦油等分解系重质油等的石油系重质油，经热处理分解系重质油得到的乙烯焦油沥青，FCC 滗析油（FCC decant oil），阿什兰沥青等热处理沥青等。而且，可以举出聚氯乙烯，聚醋酸乙烯酯，聚乙烯醇缩丁醛，聚乙烯醇等的乙烯基系高分子和 3-甲基苯酚甲醛树脂，3，5-双甲基苯酚甲醛树脂等的置换酚树脂，萘，蒽等的芳香族碳化氢，吩嗪和氮杂蒽等的氮环化合物，噻吩等的硫环化合物等物质。

此外，作为进行固相碳化的有机化合物，可举出纤维素等天然高分子，聚氯乙烯纤维和聚丙烯腈等的链状乙烯树脂，对聚苯等的芳香系聚合物，糖醇树脂，苯酚甲醛树脂，亚胺树脂等热固化性树脂和糖醇那样的热固化性树脂原料等。

此外，按照需要，可以选择适当的溶剂溶解稀释这些有机化合物，由此可以使其附着在粉末颗粒的表面上来使用。

作为由这些有机化合物和电极用碳质材料制造本发明的电极用多层结构碳质材料的方法，可以例示由以下工序构成的典型制造方法。

（第一工序）

把电极用碳质材料和有机化合物按照需要与溶剂混合，同时使用各种市场销售的混合机和混炼机进行混合，获得混合物的工序。

（第二工序）（按照需要实施的工序）

按照需要一边搅拌一边加热所述混合物，获得除去溶剂的中间物质的工序。

（第三工序）

把所述混合物或中间物质在氮气、碳酸气、氩气等不活泼气体气氛下或在

非氧化气氛下加热至 500-3000℃，获得碳化物质的工序。

(第四工序) (按照需要实施的工序)

把所述碳化物质进行粉碎、破碎、分级处理等粉末加工的工序。

在第一工序的混合时，可以使用溶剂，也可以不使用溶剂。在使用溶剂的情况下，溶剂的种类和数量没有特别限定，但最好是溶解上述使用的有机化合物或降低粘度那样的溶剂。混合时的温度也没有特别限制，例如从室温至 300℃以下，从室温至 200℃以下更好，从室温至 100℃以下最好。在第一工序中，通过把有机化合物与电极用碳质材料混合，在电极用碳质材料的粉末颗粒的表面上可以粘接有机化合物。

第二工序的加热温度通常在 300℃以上，在 400℃以上较好，在 500℃以上更好，上限虽没有限定，但应该在 3000℃以下，在 2800℃以下较好，在 2500℃以下更好，最好在 1500℃以下。第二工序可以省略，但通常在进行第二工序得到中间物质后再进行第三工序。

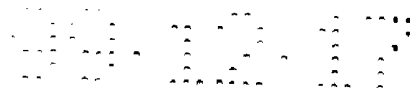
在第三工序的加热处理中，受热过程温度条件很重要。其下限温度因有机化合物的种类和受热过程有所不同，通常在 500℃以上，在 700℃以上更好，在 900℃以上最好。上限温度通常在 3000℃以下，在 2800℃以下较好，在 2500℃以下更好，最好在 1500℃以下。可以有目的地任意设定升温速度、冷却速度、热处理时间等。此外，也可以在比较低的低温区域中进行热处理后，升温至预定的温度。

第四工序是按照需要实施粉碎、破碎、分球处理等粉末加工工序，也可以省略。此外，第四工序可以在第三工序前实施，也可以在第三工序的前后都实施。

在这些工序中使用的反应器可以是间歇式，也可以是连续式。此外，可以是单机，也可以是多机。

本发明的电极用多层结构碳质材料中的有机化合物的碳质物质的比例（以下称为‘被覆率’）通常为 0.1-50wt%，达到 0.5-25wt%较好，达到 1-15wt%更好，最好按达到 2-10wt%来调整。

此外，本发明的电极用多层结构碳质材料的标准体积平均粒径为 2-70μm，达到 4-40μm 较好，达到 5-35μm 更好，最好达到 7-30μm。采用 BET 法测定的比表面积例如为 0.1-10m<sup>2</sup>/g，达到 1-10m<sup>2</sup>/g 较好，达到 1-7m<sup>2</sup>/g 更好，最好达



到  $1-4\text{m}^2/\text{g}$ 。而且，在  $\text{CuK}\alpha$  射线为射线源的 X 射线广角衍射的衍射图中，本发明的电极用多层结构碳质材料最好不超过作为核的碳质或石墨质颗粒的结晶度。

在使用波长  $5145\text{cm}^{-1}$  的氩离子激光的喇曼频谱分析中，本发明的电极用多层结构碳质材料在  $1350-1370\text{cm}^{-1}$  范围内显现的峰值 PB（峰值强度 IB）与  $1580-1620\text{cm}^{-1}$  范围内显现的峰值 PA（峰值强度 IA）的比 ‘IB/IA’ 的表现值 R 可以为 0.1-0.7，达到 0.20-0.7 更好，达到 0.25-0.6 最好。此外，期望把摇实密度控制在  $0.70-1.40\text{g}/\text{cm}^3$  的范围内，控制在  $0.75-1.40\text{g}/\text{cm}^3$  的范围内更好，控制在  $0.85-1.40\text{g}/\text{cm}^3$  的范围内最好。通过多层结构化，可以进一步提高电极用碳质材料的摇实密度，并且，还显现出其形状进一步导入球形的效果。

本发明的电极用碳质材料的颗粒表面粗糙，在使用本发明的电极用多层结构碳质材料情况下，还具有与覆盖的碳质物质的粘接性强的效果。

## 电极

使用本发明的电极用碳质材料或电极用多层结构碳质材料，可以制造电极。本发明的电极用多层结构碳质材料特别适用于电极的制造。其制造方法没有特别限制，可以按照一般方法来制造。作为典型的方法，可举出在电极用碳质材料或电极用多层结构碳质材料中添加粘接剂和溶剂制成浆料状，把得到的浆料涂敷干燥在铜箔等金属制的集电体基板上的方法。

此外，利用滚压、压缩成形器等把涂敷干燥过的电极用碳质材料或电极用多层结构碳质材料进行压实，可以提高极板的填充密度，可以增加平均单位体积的电极量。而且，也可以按压缩成形等方法把电极用碳质材料或电极用多层结构碳质材料成形为电极的形状。

作为可以在电极制造中使用的粘接剂，可例举出对于溶剂稳定的聚乙烯，聚丙烯，聚对苯二甲酸乙二酯，芳香族聚酰胺，纤维素等树脂系高分子，苯乙烯，聚丁橡胶，异戊二烯橡胶，聚丁橡胶，乙烯丙烯橡胶等橡胶状高分子，苯乙烯丁二烯共聚物，其氢添加物，苯乙烯乙烯丁二烯共聚物，苯乙烯异戊二烯乙烯块共聚物，其氢添加物等的热可塑性弹性状高分子，间规 1, 2-聚丁二烯，乙烯醋酸乙烯基共聚物，丙烯 $\alpha$ -链烯烃（碳数 2-12）共聚物等的软质树脂状高分子，聚氟化亚乙烯基，氟化亚乙烯基六氯丙烯共聚物，聚四氟乙烯，聚四氟乙烯乙烯共聚物等氟系高分子，还可举出具有锂离子的离子传导性的高分子组

成物。

5 作为有离子传导性的高分子，在聚乙烯氧化物、聚丙烯氧化物等聚醚系高分子化合物，聚醚化合物的交联体高分子，聚氯甲基氧丙环，聚磷脂，聚硅氧烷，聚乙烯吡咯烷酮、聚亚乙烯基碳酸酯，聚丙烯腈等高分子化合物中，可以使用锂盐，或以锂为主体的复合碱金属盐的系，或在其中有碳酸丙烯、碳酸乙

10 烯、 $\gamma$ -丁内酯等大介电系数的有机化合物和配合直链状碳酸酯等低粘度的有机化合物系。这样的离子传导性高分子组成物的室温下的离子导电率可以在 $10^{-5}$ s/cm 以上，在 $10^{-3}$ s/cm 以上更好。

作为电极用碳质材料或电极用多层结构碳质材料与粘接剂的混合形式，可以获得各种形态。例如，可以例举出将两者的颗粒进行混合的形态，把纤维状的粘接剂按络合形式与碳质物的颗粒混合的形态，此外，把粘接剂层粘接在碳质物的颗粒表面上的形态等。两者的混合比例相对于电极用碳质材料或电极用

15 多层结构碳质材料可使粘接材料达到 0.1-30wt%，最好达到 0.5-10wt%。如果添加 30wt%以上的粘接材料，那么电极的内部阻抗变大，相反，在 0.1wt%以下时，集电体与电极用碳质材料或电极用多层结构碳质材料的粘接性有劣化的倾向。

由本发明的电极用碳质材料和电极用多层结构碳质材料构成的电极通过进行滚压和压缩成形，通过使被压密的电极上的有效物质层的密度（以下称为电极密度）达到 0.5-1.7g/cm<sup>3</sup>，达到 0.7-1.6g/cm<sup>3</sup> 更好，达到 0.7-1.55g/cm<sup>3</sup> 最好，

20 可以不损失高效率放电和低温特性，可以使电池的平均电位体积的容量达到最大。此时，本发明的电极用碳质材料或电极用多层结构碳质材料因颗粒内部的结晶性高充放电容量大，颗粒表面处于粗糙状态即从颗粒表面露出边缘部分，或有边缘部分存在量增加那样的颗粒形状（在与板状颗粒面和直角方向上粉碎的颗粒中的厚度方向相对变厚，即边缘部分的比例增多的颗粒形状），所以向

25 电极用碳质材料或电极用多层结构碳质材料碳质材料颗粒的锂离子的注入或排出的面积增加。此外，利用摇实密度大，即利用碳质材料接近球形，使电极中的空隙闭合，因此，可认为锂离子的扩散可更平滑地进行。

### 二次电池

30 本发明的电极用碳质材料和电极用多层结构碳质材料适用于电池的电极。特别适用于作为锂二次电池等的非水二次电池的负极材料。例如，按照上述方



法制作的把负极和通常使用的锂离子电池的金属硫化物系正极以及以碳酸酯系溶剂为主体的有机电解液进行组合构成的非水二次电池，具有容量大，初期循环中可确认的不可逆容量小，快速充放电容量大，此外，循环特性优良，高温下放置电池的保存性和可靠性高，高效率放电特性和低温下放电特性方面非常良好的特点。

在构成这种非水二次电池的正极、电解液等电池结构上必要部件的选择上没有特别限制。以下，例示出构成非水二次电池的部件材料等，但使用的材料并不限于这些具体例。

在构成本发明的非水二次电池的正极中，例如可以使用锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物等锂过渡金属复合氧化物材料；二氧化锰等过渡金属氧化物材料；氟化石墨等的碳质材料等可吸收和释放锂的材料。具体地说，可以使用  $\text{LiFeO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  和它们的非定比化合物、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{Nb}_3\text{S}_4$ 、 $\text{Mo}_3\text{S}_4$ 、 $\text{CoS}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CrO}_3$ 、 $\text{V}_3\text{O}_3$ 、 $\text{TeO}_2$ 、 $\text{GeO}_2$  等。

对正极的制造方法没有特别限制，可以按照与上述电极制造方法相同的方法来制造。

在用于本发明的正极集电体中，最好使用通过电解液中的阳极氧化，在表面上形成稳定态表膜的阀金属或其合金。作为阀金属，可以例示出属于 IIIa、IVa、Va 族（3B、4B、5B 族）的金属和这些金属的合金。具体地说，可以例示出 Al、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta 和包含这些金属的合金等，最好可以使用 Al、Ti、Ta 和包含这些金属的合金。由于 Al 和其合金重量特别轻，所以期望能量密度大。

作为在本发明的非水二次电池中使用的电解液，可以使用在非水溶剂中溶解溶质（电解质）的溶液。作为溶质，可以使用碱金属盐和四价铵盐等。具体地说，最好使用从  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  组成的组中选择的一种以上的化合物。

作为非水溶剂，可以使用碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸亚乙烯酯等的环状碳酸酯、 $\gamma$ -丁内酯等环状酯化合物；1, 2-二甲基乙烷等链状乙醚；冠状乙醚、2-甲基四氟化呋喃、1, 2-二甲基四氟化呋喃、1, 3-二氧戊环、四氢化呋喃等环状乙醚；碳酸二乙烯酯、乙基甲基碳酸酯、碳酸二甲酯等链状

碳酸酯等。溶质和溶剂可以分别选择使用一种，也可以混合使用两种以上。在这些溶质和溶剂中，非水溶剂最好含有环状碳酸酯和链状碳酸酯。

对用于本发明的非水二次电池中的隔板的材质和形状没有特别限制。隔板是使正极和负极不发生物理接触的分隔物，最好是离子透过率高，电阻低的材料。隔板最好从对于电解液稳定保液性良好的材料中选择。具体地说，使用以

5 聚乙烯、聚丙烯等聚烯为原料的多孔片或非织布，可以浸渍上述电解液。

制造至少带有非水电解液、负极和正极的本发明的非水电解液二次电池的方法并无特别限定，可以从通常采用的方法中进行适当选择。在本发明的非水电解液二次电池中，除非水电解液、负极、正极外，按照需要，也可以使用外

10 壳、隔板、垫圈、封口板、电池容器等。其制法是例如在外壳上安装负极，在其中设置电解液和隔板，并且按与负极对置那样安装正极，把垫圈、封口板固定在一起，可以形成电池。电池的形状没有特别限制，可以有把薄片电极和隔板形成螺旋状的圆柱型、把球电极和隔板组合的内外结构的圆柱型、形成层积球电极和隔板的硬币型等。

15 以下举出具体例进一步说明本发明。在不脱离本发明主要精神的情况下可以适当变更以下具体例所示的材料、使用量、比例、操作等。因此，本发明的范围不限于以下所示的具体例。

#### (实施例 1)

通过按表 1 记述的处理条件处理表 1 中记述的预定量的石墨原料，调制 18

20 种电极用碳质材料。作为原料使用的石墨原料的种类被记述在表 3 中。表 1 表示按下面说明的测定方法测定的调制的 18 种电极用碳质材料的物性结果。

【表1】

电极用碳质材料序号	石墨原料		处理条件			电极用碳质材料的物性									
	种类	处理量	装置	转子圆周速度 (m/秒)	处理时间 (分)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	d002 (nm)	BET 比表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	摇实密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Lc (nm)	实际密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	相变 R值	相变1580 半值幅度 ( $\text{cm}^{-1}$ )	平均 圆形成度	相变 G值
1 (本发明)	A	100g	a	60	3	16.6	0.336	10.0	0.83	>100	2.26	0.29	22.6	0.944	-
2 (本发明)	A	100g	a	60	5	9.9	0.336	11.1	0.85	>100	2.23	0.29	24.0	-	-
3 (本发明)	A	100g	a	80	3	14.5	0.336	12.0	0.78	>100	2.26	0.29	23.0	-	-
4 (本发明)	A	100g	a	100	5	5.0	0.336	17.6	0.82	>100	2.22	0.45	23.3	0.971	-
5 (本发明)	B	100g	a	60	3	15.4	0.336	7.4	0.91	>100	2.27	0.30	21.9	-	-
6 (本发明)	B	100g	a	100	5	5.4	0.336	15.0	0.77	>100	2.27	0.44	24.0	0.943	-
7 (本发明)	D	500g	b	70	3	16.4	0.336	7.1	0.93	>100	2.26	0.28	21.3	-	-
8 (本发明)	E	500g	b	70	4	15.9	0.336	7.4	0.96	>100	2.27	0.28	21.4	0.946	-
9 (本发明)	F	90g	a	70	3	17.5	0.336	7.5	0.82	>100	2.26	0.25	23.0	0.945	1.9
10 (本发明)	F	90g	a	95	3	10.0	0.336	12.1	0.81	>100	2.26	0.33	23.4	0.960	1.5
11 (本发明)	F	600g	b	70	3	19.2	0.336	6.5	0.83	>100	2.26	0.25	22.5	0.945	-
12 (本发明)	F	600g	b	95	3	10.1	0.336	10.8	0.80	>100	2.26	0.28	21.8	0.960	-
13 (本发明)	F	90g	a	85	1	18.1	0.336	6.8	0.76	>100	2.26	0.22	22.3	-	2.4
14 (本发明)	G	90g	a	65	3	18.0	0.336	6.7	0.83	>100	2.26	0.23	25.1	-	2.2
15 (本发明)	H	90g	a	65	6	17.4	0.336	8.4	0.95	>100	2.25	0.25	26.0	-	2.1
16	A	60kg/hr	c	120	通过	15.3	0.336	9.3	0.47	>100	2.26	0.15	21.5	0.938	-
17	A	150kg/hr	c	104	通过	20.5	0.336	7.4	0.56	>100	2.26	0.15	21.5	-	3.5
18	C	-	-	-	-	18.5	0.336	5.7	0.71	>100	2.27	0.24	21.0	-	-

(注) 装置a: (株) 奈良机械制作所制Hybritization System NHS-1型

装置b: (株) 奈良机械制作所制Hybritization System NHS-3型

装置c: (株) Turbo工业社制的T-400型Turbo Mill (4J型)

(実施例 2)

- 把表 2 记述的 3kg 碳质材料和 1kg 石油系焦油投入 (株) マツボー社制的 M20 型径向式混合器 (レーディゲミキサー) (内容积 20 升) 中, 进行混炼。接着, 在氮气氛下升温至 700℃ 进行去焦油处理后, 升温至 1300℃ 进行热处理。
- 5 用针式磨机破碎得到的热处理物, 除去粗颗粒, 进行有目的的分级处理, 最终调制出 13 种电极用多层结构碳质材料。表 2 表示按下面说明的测定方法测定的调制的 13 种电极用多层结构碳质材料的物性。



【表2】

电极用多层 结构碳质材 料序号	作为原料的碳质材料	电极用多层结构碳质材料的物性					
		喇曼 R 值	喇曼 1580 半 值幅度( $\text{cm}^{-1}$ )	摇实密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	BET 比表 面积( $\text{m}^2/\text{g}$ )	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	被覆率 (重量%)
1(本发明)	电极用碳质材料 1	0.33	26.0	0.90	3.6	19.2	4.4
2(本发明)	电极用碳质材料 5	0.35	27.8	0.93	3.3	20.5	4.5
3(本发明)	电极用碳质材料 7	0.43	30.4	0.97	3.0	22.4	6.0
4(本发明)	电极用碳质材料 8	0.41	31.9	0.88	3.3	18.7	5.5
5(本发明)	电极用碳质材料 9	0.28	30.5	0.93	3.0	22.2	5.0
6(本发明)	电极用碳质材料 10	0.29	30.4	0.98	4.3	14.7	4.9
7(本发明)	电极用碳质材料 11	0.37	29.9	0.95	2.6	22.7	4.9
8(本发明)	电极用碳质材料 12	0.42	32.4	0.95	3.7	14.3	5.0
9(本发明)	电极用碳质材料 13	0.27	29.5	0.87	3.0	24.1	5.0
10(本发明)	电极用碳质材料 14	0.28	30.0	0.95	2.5	21.9	4.9
11(本发明)	电极用碳质材料 15	0.37	30.0	0.95	3.3	19.0	4.9
12	电极用碳质材料 16	0.24	25.0	0.80	3.6	19.8	4.9
13	石墨原料 C	0.30	28.4	0.81	3.0	26.8	4.5

在以下的表 3 中表示实施例 1 和 2 中使用的石墨材料的详细情况。

【表3】

石墨 原料	由来	d002 (nm)	Lc (nm)	喇曼 R 值	喇曼 1580 半 值幅度( $\text{cm}^{-1}$ )	摇实密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	实际密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )
A	石油系人造石墨	0.336	>100	0.15	21.6	0.56	2.26	27.1
B	天然石墨	0.336	>100	0.19	21.2	0.70	2.27	26.8
C	天然石墨	0.336	>100	0.24	21.0	0.71	2.27	18.6
D	天然石墨	0.336	>100	0.13	21.0	0.46	2.27	28.7
E	天然石墨	0.336	>100	0.15	19.6	0.75	2.27	61.1
F	石油系人造石墨	0.336	>100	0.13	19.1	0.44	2.26	36.7
G	石油系人造石墨	0.336	>100	0.09	22.9	0.52	2.26	26.3
H	石油系人造石墨	0.336	>100	0.05	21.0	0.47	2.25	100.0

以下表示在实施例 1 和 2 中调制的碳质材料的物性测定方法。





间直径)。

### (7) 平均圆形成度

使用流动式颗粒象分析装置(东亚医用电子社制 FPIA-2000),按与圆相当的直径进行粒径分布的测定和圆形成度的计算。作为分散剂,使用离子交换水,作为表面活性剂,使用聚氧化乙烯(20)山梨糖醇单月桂酸酯。与圆相当的直径是具有与摄象的颗粒象相同投影面积的圆的直径,圆形成度是以相当圆的周长为分子,以被摄象的颗粒投影象的周长为分母的比率。把测定的所有颗粒的圆形成度平均,作为平均圆形成度。

### (8) 多层结构碳质材料的被覆率

多层结构碳质材料的被覆率按下式求出。

$$\text{被覆率 (wt\%)} = 100 - (K \times D) / (N \times (K + T)) \times 100$$

上式中, K 表示碳质材料的重量 (kg), T 表示石油系焦油的重量 (kg), D 表示混炼物的去焦油处理(第 2 工序)前的重量 (kg), N 表示热处理(第 3 工序)后的热处理物的回收量 (kg)。

### (实施例 3)

使用调制的碳质材料制作半电池,试验充放电性。

#### (1) 半电池制作

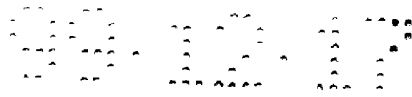
在 5g 碳质材料中,按固态部分换算添加 10wt% 的聚偏氟烯(PVdF)的二甲基乙酰胺溶液进行搅拌,得到浆料。把该浆料按刮刀法涂敷在铜箔上,在 80℃ 下进行预干燥。而且,为了使电极密度达到 1.4g/cm<sup>3</sup> 或 1.5 g/cm<sup>3</sup>,在用滚压机压密化后,冲切成直径 12.5mm 的圆盘状,在 100℃ 下进行减压干燥,制成电极。然后,浸渍电解液,制作以隔板为中心使电极和锂金属电极对置的硬币电池,进行充放电试验。作为电解液,在按重量比 2-8 的比例混合碳酸乙烯酯和碳酸二乙基酯的溶剂中,使用按 1.5 摩尔/升的比例溶解过氯酸锂的电解液。

#### (2) 不可逆容量的测定

按电流密度 0.16mA/cm<sup>2</sup> 进行直至 0V 的充电(对电极注入锂离子),接着,把从按电流密度 0.33mA/cm<sup>2</sup> 进行直至 1.5V 放电(不从电极中注入锂离子)时的第一次充电容量中减去第一次放电容量的值作为不可逆容量。

#### (3) 放电容量和放电率特性(快速放电特性)的测定

重复三次按电流密度 0.16mA/cm<sup>2</sup> 的直至 0V 的充电和按电流密度



0.33mA/cm<sup>2</sup>的直至 1.5V 的放电，以此时的第三次的放电容量作为‘放电容量’。接着，按电流密度 0.16mA/cm<sup>2</sup> 进行直至 0V 的充电，以及分别按电流密度 2.8mA/cm<sup>2</sup>、5.0mA/cm<sup>2</sup> 进行直至 1.5V 的放电，把得到的容量分别作为电流密度 2.8mA/cm<sup>2</sup> 和 5.0mA/cm<sup>2</sup> 时的放电容量，成为快速放电特性指标。

5 填入这些试验结果，表示在以下的表 4 中。

【表 4】

碳材料	电极 密度 (g/cm <sup>3</sup> )	初次不可 逆容量 (mAh/g)	0.33mA/cm <sup>2</sup> 放电容量 (mAh/g)	2.8mA/cm <sup>2</sup> 急速放电容 量(mAh/g)	5.0mA/cm <sup>2</sup> 急速放电容 量(mAh/g)
电极用碳质材料 No.1(本发明)	1.4	33	348	340	287
电极用碳质材料 No.5(本发明)	1.4	32	347	337	292
电极用碳质材料 No.8(本发明)	1.4	30	350	345	321
电极用碳质材料 No.17	1.4	30	356	354	268
电极用多层结构碳质材料 No.1(本发明)	1.5	26	351	345	283
电极用多层结构碳质材料 No.2(本发明)	1.5	25	345	349	313
电极用多层结构碳质材料 No.3(本发明)	1.5	18	346	341	315
电极用多层结构碳质材料 No.4(本发明)	1.5	24	341	340	321
电极用多层结构碳质材料 No.5(本发明)	1.5	19	342	342	323
电极用多层结构碳质材料 No.6(本发明)	1.5	26	342	342	332
电极用多层结构碳质材料 No.7(本发明)	1.5	17	348	343	319
电极用多层结构碳质材料 No.8(本发明)	1.5	23	349	348	327
电极用多层结构碳质材料 No.9(本发明)	1.5	17	344	343	307
电极用多层结构碳质材料 No.10(本发明)	1.5	25	345	344	313
电极用多层结构碳质材料 No.11(本发明)	1.5	22	349	347	337
电极用多层结构碳质材料 No.12	1.5	26	332	325	253
电极用多层结构碳质材料 No.13	1.5	28	343	333	259

(实施例 4)

使用按实施例 1 调制的电极用碳质材料 No.11，使用 (株)セイシン企业社制风力分级机 ‘MC-100’，分别按除去条件分级为微粉末 25wt%、粗粉末 22wt%，得到具有分级后的平均粒径=20.8μm、(d002)=0.336nm、BET 比表



面积=5.3m<sup>2</sup>/g、摇实密度=0.82g/cm<sup>3</sup>、LC>100nm、密度=2.26g/cm<sup>3</sup>、喇曼 R 值=0.25、喇曼 1580 半值幅度=22.0cm<sup>-1</sup>物性的电极用碳质材料。

接着，除了使用该电极用碳质材料以外，进行与实施例 2 同样的实验，得到具有以下物性的电极用多层结构碳质材料。喇曼 R 值=0.37、喇曼 1580 半值幅度=29.5cm<sup>-1</sup>、摇实密度=0.99g/cm<sup>3</sup>、BET 比表面积=2.3m<sup>2</sup>/g、平均粒径=24.6μm、被覆率=4.9wt%。

除了使用按上述得到的多层结构碳质材料以外，制作与实施例 3 同样的半电池，实验充放电性。其结果，显示出电极密度=1.5g/cm<sup>3</sup>、初次不可逆容量=17mAh/g、0.33A/cm<sup>3</sup> 放电容量=352mAh/g、2.8mA/cm<sup>3</sup> 快速放电容量=351mAh/g、5.0mA/cm<sup>3</sup> 快速放电容量=334mAh/g 的良好特性。

使用本发明的电极用碳质材料或电极用多层结构碳质材料的电池具有容量（0.33A/cm<sup>3</sup> 放电容量）大，初期循环中可确认的不可逆容量小，循环容量维持率良好的特征。而且，尤其快速充放电性（5.0mA/cm<sup>3</sup> 快速放电容量）被极大地改善。此外，高温下放置时的电池保存性和可靠性高，低温下的放电特性也良好。因此，本发明的电极用碳质材料和电极用多层结构碳质材料可以有效地使用在以锂电池为主的电池制造中。