

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5502850号  
(P5502850)

(45) 発行日 平成26年5月28日 (2014.5.28)

(24) 登録日 平成26年3月20日 (2014.3.20)

(51) Int. Cl. F I  
**CO1B 31/04 (2006.01)** CO1B 31/04 IO1B  
**HO1M 4/583 (2010.01)** HO1M 4/583  
**HO1M 4/36 (2006.01)** HO1M 4/36 C

請求項の数 10 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2011-503080 (P2011-503080)	(73) 特許権者	591011421
(86) (22) 出願日	平成21年3月30日 (2009.3.30)		コノコフィリップス カンパニー
(65) 公表番号	特表2011-519332 (P2011-519332A)		アメリカ合衆国 7709-1175 テ
(43) 公表日	平成23年7月7日 (2011.7.7)		キサス州, ヒューストン, ノース ダイア
(86) 国際出願番号	PCT/US2009/038827		リー アシュフォード 600
(87) 国際公開番号	W02009/123984	(74) 代理人	100108855
(87) 国際公開日	平成21年10月8日 (2009.10.8)		弁理士 蔵田 昌俊
審査請求日	平成23年12月19日 (2011.12.19)	(74) 代理人	100091351
(31) 優先権主張番号	61/041, 150		弁理士 河野 哲
(32) 優先日	平成20年3月31日 (2008.3.31)	(74) 代理人	100088683
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 中村 誠
		(74) 代理人	100109830
			弁理士 福原 淑弘
		(74) 代理人	100075672
			弁理士 峰 隆司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池用アノード粉末

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

普通コークスをコークス粒子に粉碎すること；

溶媒中に残留炭素生成物質の溶液を生成すること；

溶液中にコークス粒子の懸濁液を生成すること；

溶液で炭素粒子を被覆して希釈溶液中に被覆炭素粒子を生成すること；および

被覆されたコークス粒子を乾燥すること

によって、

残留炭素生成物質の被覆を前記コークス粒子の表面上に堆積すること；

被覆された前記コークス粒子を酸化すること、ここで酸化は不融性を与えられる安定化被覆粒子を提供する；および

前記安定化被覆粒子を黒鉛化し、被覆炭素物質の粉末を形成している黒鉛化粒子を提供することを含む方法であって；

前記被覆炭素物質は、3：1と5：1の間の平均アスペクト比を持ち、

前記溶媒は、ベンゼン、トルエン、キノリン、テトラヒドロフラン、ナフタレン、アセトン、シクロヘキサン、エーテルおよびそれらの混合物より成る群から選ばれ；

普通コークスは90%未満の低固定炭素含有量を有する、方法。

【請求項 2】

前記黒鉛化粒子のBET表面積がグラムあたり1.5平方メートルで、前記黒鉛化粒子の最長寸法の前記平均寸法が7と9マイクロメートルの間である請求項1記載の方法。

## 【請求項 3】

立方センチメートルあたり1.7グラム未満の真密度を有する生コークスを選択することをさらに含み、選択される前記生コークスは粉碎される前記普通コークスを提供する請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 4】

1マイクロメートル未満である最長寸法の粒子寸法を有するコークス粒子の全てを取り除くことをさらに含む請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 5】

前記粒子の少なくとも95パーセントが3マイクロメートル以上の最長寸法を有するように前記コークス粒子の幾つかを取り除くことをさらに含む請求項 1 記載の方法。

10

## 【請求項 6】

1マイクロメートル未満である最長寸法の粒子寸法を有するコークス粒子の全てを実質上取り除くことをさらに含み、ここで前記粉碎は前記コークス粒子の最長寸法の平均寸法が15マイクロメートル未満である粒子を形成する請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 7】

前記黒鉛化粒子の最長寸法の平均寸法が7と9マイクロメートルの間である請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 8】

前記普通コークスが生コークスである請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 9】

前記コークス粒子を焼成することをさらに含む請求項 1 記載の方法。

20

## 【請求項 10】

前記黒鉛化は少なくとも2200 の温度で生じる請求項 1 記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【出願に関連される相互参照】

## 【0001】

この出願は、2008年3月31日に提出されたU.S. 仮出願番号61/041,150の利益を請求し、この出願はその全てで参照によってここに組み込まれる。

## 【技術分野】

## 【0002】

本発明の態様は電池用アノード粉末に関する。

30

## 【背景技術】

## 【0003】

電池構成のために用いられる物質は、性能および安全性に関して望まれる要求に見合うための能力で決められる。従来のアノード物質は、黒鉛粉末のような炭素質粒子を含む。しかしながら、そのような従来物質は短絡回路のような電池の急速放電によってもたらされる危険な状況から適切な保護を提供できない。この電位課題はリチウムイオン電池に対して特に真実である。軽量、高出力電池は可能な危険状況の結果を最小にすることが高出力電池を用いる電池設計者、製造者、メーカーに対して優先事項になる、ことが望ましい。さらに、電気自動車に用いられる電池は消費者要求に見合うために可能な限り大きなエネルギーを供することを必要とする。その上、従来の物質はこれらの要求に見合うことにしばしば欠落する。

40

## 【0004】

それゆえ、要求は改良電池物質およびその物質の製造方法に対して存在する。

## 【発明の概要】

## 【0005】

1つの態様において、被覆炭素質物質の粉末の製造方法は普通コークスをコークス粒子に粉碎すること、および残留炭素生成物質の被覆をコークス表面に堆積することを含む。方法は、酸化が不融性を与える安定化被覆粒子を供するように被覆されるコークス粒子を酸化することおよび黒鉛化粒子を供するために前記安定化被覆粒子を黒鉛化することをさ

50

らに含む。黒鉛化粒子は、グラムあたり平方メートルのBET表面積が0.183マイクロメータ倍の黒鉛化粒子の最長寸法の平均寸法を下回る3未満である被覆炭素質物質の粉末を形成する。

【0006】

1つの態様によれば、被覆炭素質物質の粉末は被覆層を有する炭素質粉碎粒子を含む。被覆層は酸化および黒鉛化残留炭素生成物質で形成される。また、粉末のサンプリング内の粒子は0.183マイクロメータ倍の粒子の最長寸法の平均寸法を下回る3未満であるグラムあたり平方メートルのBET表面積を有する。

【0007】

1つの態様にとって、再充電可能な電池は粉碎普通コークス前駆体から粒子に形成されたアノード粉末およびその上に被覆する残留炭素生成物質を含む。残留炭素生成物質は酸化的に安定化され、かつ黒鉛化される。粉末のサンプリング内粒子のBET表面積は0.183マイクロメータ倍の粒子の平均寸法を下回る3未満であるグラムあたり平方メートルで規定される。

【0008】

本発明は、さらなるその有益さと一緒に、添付の図面と関連して与えられる次の説明を参照して良好に理解できる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本発明の1つの態様に係る、電池製造に役に立つアノード粉末の代表的な例の粒子寸法分布を示す図である。

【図2】本発明の1つの態様に係る、脱除塵前でかつ不良材料のアノード粉末の粒子寸法分布と併記して図1に描かれる粒子寸法分布を示す図である。

【図3】本発明の1つの態様に係る、例示アノード粉末を含むかなりの数のアノード粉末の粒子寸法とBET表面積の関係を示す図である。

【図4】本発明の1つの態様に係る、粉末粒子の走査電子顕微鏡写真である。

【図5】従前の好ましい前駆体物質から作られる粉末粒子の走査電子顕微鏡写真である。

【0010】

発明の詳細な説明

リチウムイオン電池は、リチウムイオンを金属箔に結着される物質にインターカレントすることによってエネルギーを蓄える。金属箔は、電池の負極との電氣的接触の中にある。負極の金属箔に結着される物質はアノード物質を指す。結着される前に、アノード物質は微細粉末であり、かつ従ってアノード粉末としても指す。

【0011】

アノード粉末は、特に急速放電または高温操作環境の間に、従来存在するアノード物質を上回る改良性能を提供することができる。ここで述べられる側面は組合せて用いることができると同時に、各側面は他と別個に用いることができる。

【0012】

アノード粉末は、炭素質物質の粒子を準備すること、可溶性、残留炭素生成物質の被覆を前記粒子の表面上に供給すること、前記粒子を酸化剤を用いる酸化反応にゆだねることにより被覆粒子を安定化すること、安定化され、被覆された粒子を炭化すること、および任意に被覆粒子を黒鉛化することを一般的に含む方法によって製造される。方法は実質上平滑被覆を有する粒子を提供できる。

【0013】

態様は、炭素質物質の粒子を利用する。粒子は種々の源、ピッチ、石油、コールタールコークス、合成および天然黒鉛、有機および天然ポリマーから誘導される軟質炭素を含む例、同様に従来の電極の製造に知られる炭素質物質の他の源、しかしこれらの源はここで説明しない、から得ることができる。炭素質物質源は焼成または未焼成(生)石油コークス、同様に天然および合成黒鉛を含む。したがって、炭素質物質は黒鉛または2200またはそれ以上の黒鉛化温度に加熱することに置かれる形状黒鉛のいずれであってもよい。そ

10

20

30

40

50

のような物質の微細粒子は粉碎すること、破碎すること、摩砕することによって、または電極形成の使用のために適切である粒子寸法を有する粉碎炭素質物質を提供するために使用できる幾つかの他の手段によって、好都合に提供される。しかしながら、適用できる寸法変動および粒子寸法分布の炭素質粒子、幾つかの態様における炭素質粒子は約150 μmを上回る、約5 μmから約70 μm、または約3 μmから45 μmの範囲の平均粒子寸法を有する。さらに、幾つかの範囲内の粒子寸法分布は10重量%以下の粒子が5 μmより小さく、10重量%以下の粒子が60 μmより大きいようにしてもよい。

【0014】

幾つかの態様に対して、炭素質粒子は被覆物質として可溶性、残留炭素生成物質と共に供される。被覆物質として使用のための例は酸化剤と反応できる残留炭素生成物質である。代表的な化合物は高融点をおよび熱分解後に高炭素収量を持つそれらを含む。代表的な有用被覆物質は石油からの重芳香族残渣、化学処理ピッチ、パルプ産業からのリグニン、フェノール樹脂、および砂糖、多糖類のような炭水化物を含む。被覆物質として使用のための例はすでに市販され、かつ可溶性、残留炭素生成物質として効果を観察される石油、コールタールピッチである。

10

【0015】

残留炭素生成物質は酸化され、それから不活性雰囲気中、850 の炭化温度もしくはそれより高い温度でさえ“実質上炭素”である残渣を形成さえすればいかなる物質でもよいことを理解すべきである。“実質上炭素”は残渣が少なくとも90 wt%であることを指すことを理解すべきである。残留炭素生成物質は、炭化で残留炭素生成物質の初期質量に基づいて少なくとも10%、40%、60%炭素残渣を形成してもよい。

20

【0016】

酸化、熱分解できる幾つかの有機化合物は被覆物質として用いることができる残留炭素を生成する。しかしながら、有機化合物が溶媒に溶解される被覆方法において、種々の分子重量を含む芳香族化合物は溶媒との化合物の相互溶解のために選択できる。典型的な化合物は熱分解後に高融点および高炭素発生量を持つそれら（例えば石油およびコールタールピッチ）を含む。

【0017】

炭素質粒子を被覆するための幾つかの有用な技術を用いることができる。非制限例として、有用な技術は溶融すること、または適切な溶媒で溶液を形成することのような手段によって残留炭素生成物質を液化すること、前記手段は液化残留炭素生成物質を炭素質粒子上に噴射すること、もしくは炭素質粒子を液化残留炭素生成物質に浸漬することのような被覆工程と組み合わせられる、続いて幾つかの溶媒を乾燥すること、の工程を含む。さらに有用な技術は、炭素質粒子上に残留炭素生成物質の選択的な析出を含む。

30

【0018】

使用できるさらなる技術は、残留炭素生成物質の被覆が炭素質粒子表面上に供されるまで、それら物質を混合または混転することによって残留炭素生成物質の乾燥被覆を炭素質粒子上に供給することを含み、その後、乾燥被覆が溶融され、被覆を炭素質粒子の表面上に供給する。これらの被覆技術の幾つかは実際的であると同時に、ここで述べられる方法は比較的均一被覆厚さの残留炭素生成物質を炭素質粒子上に供し、かつ被覆粒子の凝集、集塊を最小にするそれらを含む。炭素質粒子上に堆積される残留炭素生成物質の量は非常に広くでき、かつこの量が被覆の均一性、特定の形態および炭素質粒子の表面を含む因子の一部に依存することを理解される。被覆の量は、被覆前後の乾燥粒子を量ることによって測定される被覆粒子の総質量を基準として被覆質量のパーセントとして現される、僅か1重量%から多い50重量%まで変化するが、幾つかの態様における被覆量は約2.5 wt%から約25 wt%、または約5 wt%から約20 wt%の範囲である。

40

【0019】

残留炭素生成物質を前記粒子表面上に析出することによって残留炭素生成物質の均一被覆を形成する1つの方法は次の方法に従って提供される。最初に、適切な溶媒中の残留炭素生成物質の濃厚溶液が形成される。残留炭素生成物質の溶液は、残留炭素生成物質を溶

50

媒または溶媒の組合わせ物と組合わせることによって調製される。溶媒は、炭素残渣形成、すなわち被覆、物質で互換性であるべきで、かつ被覆物質の全てもしくは実質上一部を溶解すべきである。溶媒は、純粹有機化合物または異なる溶媒の混合物を含む。溶媒の選択は、用いられる格別の被覆物質に依存する。残留炭素生成物質を溶解するための適切な溶媒は、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、キノリン、テトラヒドロフラン、ナフタレン、アセトン、テトラヒドロナフタレン（登録商標Tetralinでデュボンによって販売）、エーテル、水、メチルピロリドン等を含む。石油またはコールタールピッチが残留炭素生成物質として用いられる場合、例えば、溶媒はトルエン、キシレン、キノリン、テトラヒドロフラン、Tetralin（登録商標）およびナフタレンを含んでもよい。溶液および溶液温度での残留炭素生成物質に対する溶媒の比は、残留炭素生成物質が完全にまたは殆ど溶媒中に溶解するように制御される。典型的に、残留炭素生成物質に対する溶媒の比は2未満、もしくは約1以下であり、かつ残留炭素生成物質は溶媒の沸点を下回る温度で溶媒に溶解される。

10

**【0020】**

溶液に対する溶媒比が約2.1未満である濃厚溶液は溶媒溶液として通常知られている。多くのピッチ型物質は、0.5から2.0のピッチに対する溶媒比で溶媒と混合される場合、ピッチが高い溶解性である、濃厚溶媒溶液を形成する。同様な溶媒もしくは残留炭素生成物質が僅かに溶解する溶媒でのこれら溶媒混合物の希釈は残留炭素生成物質の部分的析出を結果として生じる。この希釈および析出が炭素質粒子の懸濁物の存在で生じる場合、粒子は核サイトとして働く。その結果は、粒子上への残留炭素生成物質の均一被覆である。

20

**【0021】**

残留炭素生成物質の被覆は粒子を残留炭素生成物質溶液中もしくは一緒に直接混合することによって生じることができる。粒子が残留炭素生成物質の溶液に直接添加されると、追加の溶媒は結果として得られる混合物に一般的に添加され、残留炭素生成物質の部分的析出をもたらす。追加の溶媒は残留炭素生成物質の溶液を調製するために用いられる溶媒と同一もしくは異ならせることができる。

**【0022】**

もう一つの選択肢として、炭素質物質粒子の懸濁物は粒子を残留炭素生成物質溶液を形成するために用いる同じ溶媒、溶媒の組合わせ物、もしくは溶媒の沸点を下回るような所望の温度に対して異なる溶媒、中に均一に混合することによって調製することができる。炭素質粒子の懸濁物はそれから残留炭素生成物質溶液と組み合わせられ、炭素質粒子の表面上に実質上均一に堆積するために残留炭素生成物質のある部分をもたらす。

30

**【0023】**

粒子表面上に析出する残留炭素生成物質の総量および形態は溶液から析出される残留炭素生成物質部分に依存し、その結果として初期溶液および最終溶液中の残留炭素生成物質の溶解性の相違に依存する。残留炭素生成物質がピッチである場合、広い範囲の分子量種が典型的に出現する。当業者は、そのような物質の部分的析出が物質を分画し、それゆえ析出が比較的高分子量および高溶解度であり、かつ残存溶液が最初のピッチに比べて比較的に低分子量および低溶解度であるべきであることを認識すべきである。

**【0024】**

所望の溶媒もしくは溶媒混合物中の残留炭素生成物質の溶解性は例えば濃度、温度および圧力を含む種々の因子に依存する。初期段階として、濃厚溶媒溶液の希釈は溶解性の低下をもたらす。有機溶媒中の残留炭素生成物質の溶解性は温度で増加するので、被覆の析出は高温で処理を始めることによってさらに高められ、かつ被覆処理の間に温度を徐々に下げる。残留炭素生成物質は大気圧もしくは減圧のいずれかで、約-5° から約400° の温度で堆積できる。残留炭素生成物質に対する溶媒の割合および溶液温度を調節することによって、総量および不融性炭素含有粒子上の析出残留炭素生成物質の硬度が制御できる。

40

**【0025】**

残留炭素生成物質の最終希釈溶液中の被覆炭素質粒子の懸濁物は約2より大きい、また

50

は約4より大きい残留炭素生成物質に対する溶媒の比を有する。例えば、石油またはコールタールピッチが残留炭素生成物質として選択され、かつトルエンが溶媒として選択される場合、ピッチに対するトルエンの比は初期溶液に対して1以下であるべきであるが、粒子、残留炭素生成物質の混合物および組み合わせ溶媒に対して3より大きく、もしくは5より大きくてもよい。被覆処理の終結で残留炭素生成物質に対する溶媒の特定の比は処理のために選択される残留炭素生成物質および溶媒に依存する。一方、溶媒コストの理由で可能な限り少ない溶媒を用いることが望まれ、同時に、他方で十分な溶媒は炭素質粒子が溶媒中に分散できるように要求される。

【0026】

析出工程が完了すると、被覆粒子は例えば遠心分離または濾過のような従来方法を用いて溶媒、炭素質粒子および残留炭素生成物質の混合物から分離される。粒子は、それから溶媒で任意に洗浄され、残留ピッチ（または他の残留炭素生成物質）を取り除き、そして従来方法を用いて乾燥される。

10

【0027】

被覆粒子の分離後の液体残渣は溶媒および残った残留炭素生成物質を含む。溶媒は、例えば減圧下での蒸留または高温での気化のような従来方法によって溶液から回収できる。幾つかの態様において、残留炭素生成物質からの溶媒の分離は残留炭素が液体形態で残るように高温でなされる。もし、異なる溶媒が被覆物質溶液および析出溶液を調製するために用いられるならば、多段蒸留システムが複数溶媒を回収するために必要になるかもしれない。回収溶媒はシステムに直接的に戻すことができ、処理に再使用され、同時に残留炭素生成物質は処理から排出される。

20

【0028】

幾つかの態様に対して、炭素質粒子の被覆は酸化的安定化によるような、部分的もしくは完全な不融性にする。炭素質粒子の被覆は、適切な反応条件下で酸化剤を用いる酸化反応に前記粒子を委ねることによって安定化される。一般的に、反応条件を和らげるための穏やかさのみが要求される。典型的に、酸化反応は被覆炭素質粒子を高温で酸化剤と接触すること、または被覆炭素質粒子を穏やかな条件での酸化剤と接触することによって、かつ高温で酸化剤を活性化することで満足して遂行される。酸化剤との接触は、雰囲気温度（おおよそ20 ）またはほどよい高温（おおよそ400 まで）で生じることができる。酸化剤の活性は、400 までのほどよい高温で典型的に生じるであろう。ある態様において、酸化反応温度は被覆物質の瞬間的融点を下回って維持され、それによって被覆物質の融点が酸化反応の間に超えないことを保証する。

30

【0029】

酸化手法は、利用される酸化剤の形態に依存し、その形態は反応条件下で固体、液体またはガスであってもよい。同様に、種々の酸化反応方法および反応条件は実行でき、かつ本発明の範囲内で考慮される。

【0030】

幾つかの態様において、安定化被覆炭素質粒子は続いて炭化され、および/または用いられる物質に依存して黒鉛化される。安定化被覆粒子を製造するために用いられる炭素質物質は焼成コークス、天然黒鉛または合成黒鉛のような高炭素質物質である場合、粒子は仲介炭化工程なしで直接的に黒鉛化することができる。さらに、炭素質物質が黒鉛である場合、有用な生産物が安定化、被覆粒子を炭化するのみによって形成される。炭素質物質が生コークス、または天然もしくは合成ポリマーから誘導される軟質炭素のようなより軟質炭素である場合、方法は安定化被覆粒子を約400 から約2000 まで炭化すること、および約2200 以上の温度で粒子を黒鉛化することを含んでもよい。

40

【0031】

この更なる工程によれば、被覆および安定化炭素質粒子の加熱は適切な反応条件下で起こり、高い度合またはその完全な炭化を保証する。炭化を保証するために要求される温度に関し、これは初期温度、通常雰囲気温度、から約400 から約2000 の確認できる範囲を上回る範囲内、または約550から約1500 の範囲内に下がる、最終炭化温度に制御手

50

法で温度を上げることによって望ましくは達成される。

【0032】

温度上昇に関し、これは反応条件および用いられる装置だけでなく安定化被覆炭素質粒子の性質のために変化できる。装置に関し、従来のオープンが満足して使用されるが、密閉オープン、特有の雰囲気炭化処理の間に維持することができる、もまた使用できる。密閉オープンは、真空オープンのような、減圧が維持できるそれらを含む。

【0033】

炭化処理に対する雰囲気条件に関し、雰囲気は約850 までの周囲空気または約400 を上回る温度での不活性雰囲気であってもよい。周囲空気は酸素が加熱の間もしくは真空下での加熱の間に大部分取って代わるときの受容可能雰囲気である。適切な不活性雰囲気は、窒素、アルゴン、ヘリウム等を含み、それらは加熱被覆炭素質粒子と非反応である。

10

【0034】

温度条件に関し、これらは広く変化できるが、一般的に安定化被覆炭素質粒子がその炭化を達成するために委ねられる、に対する温度上昇の比はほぼ0.5 - 20 /分である。そのように制御された温度上昇は良好な炭化結果が達成されることを保証する。いくつかの態様にとって、被覆炭素質粒子は最終炭化温度まで徐々に加熱され、かつ方法で用いられる最終炭素質温度前である少なくとも1つの中間加熱処理に関し、被覆炭素質粒子は中間温度に加熱され、時間間隔に対して中間温度で維持される。中間温度またはそのような中間温度が維持されるための期間は変化でき、かつ過程から過程に依存することを理解するであろう。粒子がそのような中間温度を維持する間の1つまたはそれ以上のそのような時間間隔の包含は炭素質粒子上に高分子化または被覆出現の他の秩序化を促進することに利益があることを理解すべきである。実のところ、幾つかのそのような中間加熱処理工程の実行は被覆粒子が一定温度で維持される1つ以上の加熱処理工程の供給が1つまたはそのような加熱処理工程なしを経験する粒子を超える被覆炭素質粒子に改良した特性を与えることを信じる、単一加熱処理工程の実行を超える利益を供給する。被覆炭素質粒子の加熱の間に特別な注意がこの加熱過程の間に成し遂げられる温度ばかりでなく、加熱過程の幾つかの部分の間の温度上昇の速度も炭素質粒子上の被覆の瞬間の融点を超えるようにすることを保証するために払わなければならないことをさらに理解すべきである。より簡単に述べれば、被覆の熱傾斜は制御される温度上昇によって影響されるべきであり、処理温度は被覆の瞬間融点かまたは下回って維持され、前記融点は処理の間の時間で一般的に増加する。この要求を考慮して、加熱処理は温度上昇の緩慢な速度を示すそれらを含む。

20

30

【0035】

炭化処理に対して用いられる最大温度の遂行に続いて、すでに炭化された被覆炭素質粒子は雰囲気温度まで冷却できるが、これは実質的な要求ではない。また、冷却速度はすなわち約3 - 100 /分以内に望ましくは制御されるが、この冷却速度は炭化処理の間に温度上昇の速度としての制限から典型的にずっと下回るべきであることを観測された。

【0036】

ここで述べられる方法は、平滑な被覆を個々の炭素質粒子上に結果としてもたらず。幾つかの態様にとって、被覆の安定化は個々の粒子の僅か、もしくは凝集なし、または自己接着で被覆粒子の炭化に影響するように被覆安定化粒子の制御加熱を伴う。望ましい結果は、分離粒子が溶融し、かつ易流動性粉末を供給するために壊さなければならない場合、特徴的に形成される種類の壊される破碎表面の僅かもしくはなしの被覆粒子である。そのような破碎表面は、粒子が再充電可能な電気貯蔵セル、特に再充電可能なリチウムイオン電池のアノード物質として用いられる場合、低電気化学効率を寄与することを信じているので、破碎表面は最小にするかもしくは避けることが望ましい。

40

【0037】

安定化工程は、不融性の被覆表面をひきつづく炭化工程に与えるためになされる。酸化性安定化が不融性の被覆表面をひきつづく炭化工程に与えるので、酸化性安定化は最終被覆粒子に保存すべく被覆処理で生成される平滑表面を許容する。

【0038】

50

安定化被覆粒子の熱処理は粒子の溶融を最小にするための制御手法に管理することが望ましい。当業者は高安定化、不融性被覆粒子が炭化中に比較的に攻撃的および迅速に加熱できることを認識すべきである。これに対し、比較的に穏やかな安定化被覆粒子は被覆の過度な溶融および粒子の融解を避けるために緩慢な加熱を要求する。安定化および加熱処理の間の流動床の使用は被覆粒子の凝集および融解を防ぐのに特に有益である。

【0039】

幾つかの態様は、粒子が粒子間に僅かまたは融解なしを表すが、攪拌棒の使用によって、または親指と人差し指の間の摩擦によるような単純な機械攪拌によって易流動性粉末を一般的に壊すことができる炭化および/または黒鉛化工程後に被覆粒子の易流動性粉末を製造する。ここで、多少の融解は粒子間で生じてもよく、機械的攪拌は新しい破壊表面の形成の結果生じることができるこれらの粒子を分離するために用いられ、幾つかの態様においてこれら破壊表面は粒子の総表面積の10%以上または2%以下を含まない。そのようなことは実質上平滑被覆であるとして考慮される。

10

【0040】

炭化被覆炭素質粒子は使用前に黒鉛化できる一方で、黒鉛化は生産される炭化被覆炭素質粒子が電極の形態、特に電池、とりわけ再充電可能な電池のアノードを含む種々の適用に直接用いることができるので、本質的ではない。

【0041】

幾つかの態様において、炭化被覆炭素質粒子もまたそれらをより高温まで加熱することによって黒鉛化され、より高温は炭化工程の間に到達される過度の温度である。黒鉛化の有益さは、多くの部分から成り、かつ最も重要な黒鉛化処理は被覆炭素質粒子により規則的結晶格子の発生をしばしばなす。ある改良された結晶格子はより普通で均一な構造を供し、かつまた個々で述べられる被覆炭素質粒子を含む電池の放電容量を改良することを信じる。黒鉛化被覆粒子は0.0から0.5ボルトの低電位で高容量を示すことを特に顕著である。これは、これらの物質から再充電可能な電池を作るのに非常に有益である。

20

【0042】

黒鉛化はまた不純物を取り除く。この精製工程は天然黒鉛のような不純炭素が炭素質粒子の源として用いられる場合、特に重要である。

【0043】

黒鉛化条件を適切にすることに関し、またこれらは黒鉛化を引き起こすために要求される反応条件のみならず、炭化被覆炭素質粒子の固有な性質に従って変化することを理解すべきである。一般的に、炭化工程に用いられる同じ装置もまた従来用いることができ、そのような装置が温度をある温度または温度範囲までさらに上昇可能であることのみを要求し、ここで黒鉛化の効果は生じるために観測される。典型的に、黒鉛化は約2200 - 3200の温度範囲で生じるが、それより低いかまたは高い温度もまたこの工程で用いることができた。改良充電容量が達成されるようにこの工程で得られるべき黒鉛化の満足する度合のみが要求される。

30

【0044】

処理条件に関し、黒鉛化は前述したような不活性雰囲気になされる。黒鉛化は、炭化の後に直ぐに続くことができ、炭化被覆炭素質粒子の場合は反応装置、すなわちオープンで保持され、かつ温度は適切な黒鉛化温度まで上昇される。この温度上昇の速度に関し、これは炭化工程に用いられるような同じ速度で維持されることが望ましいが、温度上昇の大きいかもしれないもしくは小さい速度は炭化被覆炭素質粒子の性質に依存して利用できる。

40

【0045】

幾つかの態様において、ピッチ被覆処理または残留炭素生成物質被覆処理は残留炭素生成物質を粒子寸法に関与せずに炭素質粒子上に均一に供給する。被覆は幾つかの手法で達成できるが、炭素質粒子の懸濁物の存在中で被覆物質を析出することが特に有益である。被覆方法は制御された組成物の均一な被覆をもたらす、かつ遊離複合粒子粉末を産し、それゆえピッチ被覆粒子は凝集せず、さらなる粉碎処理は後に続く処理工程で必要とすることがない。

50



## 【0046】

幾つかの態様にとって、酸化反応は被覆の炭化の前に被覆粒子上で遂行される。酸化反応は多少の技術的利益を与えると信じられている。第1に、安定化被覆粒子は、引き続いて起こる処理工程および粒子の引き続いて起こる操作の観点で特に望ましい、酸化に伴って比較的不融性であることを信じられている。第2に、安定化被覆粒子は電極として用いられる場合、特に安定化被覆粒子が再充電可能な貯蔵セル、特に再充電可能なLiイオンセルに用いられる場合、高効率をもたらす表面を賦与すると信じられている。

## 【0047】

複合粒子粉末または被覆粒子粉末としてここで指される、被覆炭素質粒子は2200より高い温度で炭化/黒鉛化できる。酸化後のこの高温加熱処理は被覆粒子粉末に対する非常に高い容量と充電効率の両方を結果としてもたす。これら黒鉛化物質の高容量の殆ど全ては0.0から0.5の低電位で起こることが特に有益である。

10

## 【0048】

幾つかの態様は、電気貯蔵セル、特に再充電可能な電池の電極、特にアノード中の炭化および/または黒鉛化被覆炭素質粒子の使用を企図する。幾つかの態様にとって、電気貯蔵セルの製造方法は酸化残留炭素生成物質で形成される被覆層を有する被覆微細炭素質粒子を含む被覆黒鉛化物質を電気貯蔵セルのアノードに組み込むことを含む。

## 【0049】

幾つかの態様において、前述した方法で製造される被覆炭素質粒子は従来の技術を用いて電極、特にアノードを形成する。ここで特に述べていないが、そのような電極の形成を促進する公知の装置のみならず、そのような電極の組み立てのための公知の製造技術を用いることができる。ここで教示される被覆炭素質粒子の使用によって得られる特別な有益さ、それらの被覆のための事実存し、それらは一緒にまれに融解し、したがって流動性粉末を結果としてもたす。そのような流動性粉末は被覆炭素質粒子の輸送を促進するのみならず、粉末が良好な度合の密度および均一性を提供するので、電極製造に役に立つ。そのような良好な度合の密度の成り行きは、電極の体積あたりの増加電荷搬送容量がその良好な性能特性を維持しながら電池の全体寸法で減少をなすので、電池の幾つかの電池、特にこれらの電極が一部を形成する再充電可能な電池の体積容量に非常に好ましく影響を与える。

20

## 【0050】

被覆炭素質粒子の別の有益な特徴は、それらが非常に高い第1番目のサイクル効率を有することである。被覆炭素質粒子の第1番目のサイクル効率は炭素電極がリチウム金属に対する0と1ボルトの間の電気化学的に典型的に繰り返される場合、>90%である。これに比較して、第1番目のサイクル効率は被覆前の炭素質粒子で50%位であり、かつ従来すでに知られた他の技術によって製造される被覆粒子で典型的に90%またはそれ未満である。幾つかの態様において、炭素質粒子に対する前駆体が10%より大きく、15%より大きく、または20%より大きくなる炭化のための加熱処理の前に初期揮発性物質含有量を有するために選択されるコークス物質である場合、炭素質粒子が未被覆のままさえ>90%第1番目のサイクル効率を提供する。これらのパーセントの揮発性物質含有量を持つコークス物質はここで述べられるような被覆であってもよく、または揮発性物質が粒子を炭化するために引き続く加熱処理の間に追い払われるような自己被覆であってもよい。

30

40

## 【0051】

望ましい特性は、アノード粉末の粒子寸法に関する。一方で非常に小さな粒子は高レートアノード粉末に対して望ましく、あまりに小さ過ぎる粒子を有さないことにおいて限定的な有益さであることを結局わかる。典型的に、平均粒子寸法(最長寸法に基づく)は30マイクロメートル未満に選択され、高率適用に対して15マイクロメートル以下で選択される。ここで述べられる平均は、サンプリングの分析に基づくことができ、サンプリングはアノード粉末の多くの量から無作為に取り出す一部(例えば100グラムまたは10グラム)である。幾つかの態様にとって、平均粒子寸法のために選択される寸法範囲は、約5と10マイクロメートルまたは8マイクロメートルの間である。前述のように、5マイクロメートルより非常

50

に小さい粒子、特にそれらの最大寸法で1マイクロメートルより小さい粒子は問題を現すかもしれない。幾つかの態様に係る1マイクロメートル未満の粒子、または1.5もしくは2マイクロメートルまでである粒子は粒子の体積に対してあまりにも大きい表面積を有するかもしれない。ある理論は、高熱条件もしくは急速放電の間である電池中の高表面積アノード粉末が破壊的および熱生成副反応を包含することを提示する。これらの副反応は小さい粒子で最初もしくは殆ど容易に生じる傾向があることを信じる。より大きな関係は実質上、副反応がないが、電解質により反応性の表面積を露出し、破壊するための粒子抵抗である。小さい粒子は、破壊に対する固有構成抵抗として有さないと信じられている。

#### 【0052】

より小さい粒子寸法が存在しないアノード粉末を提供するために、粉末は高率微細分級機によって分級され、サブマイクロメートル粒子およびほぼマイクロメートル寸法粒子の量を実質上低減し、2マイクロメートル未満である粒子の総数を低減する。これは平均が10と11マイクロメートルの間で示され、かつ1マイクロメートル未満の非常に僅かな粒子である図1にもっと良好に示される。総数2マイクロメートル未満の粒子でさえ、3マイクロメートルは粒子の全体総数の小さいパーセントを現す。比較として、図2は製造方法からの粉末が曲線表示16によって示され、かつ取り除く粒子は曲線表示17によって示される、アノード粉末の同じ試料からのデータを提供する。明らかに、かなりの体積の1マイクロメートル未満の粒子は製造方法によって製造され、かつ曲線表示18によって示される粒子寸法分布曲線を有するアノード粉末を供給するために取り除かれた。

#### 【0053】

幾つかの態様にとって、前駆体コークス物質それ自身はニードルコークス物質のような前駆体に比較して僅かな規則構造を有するために選択される。粉末は前駆体から製造されるので、基質もしくは下地粒子は黒鉛化する傾向にあるが、従来のアノード粉末に典型的に見られる大きな結晶を形成しない。すでに利用されている前駆体は、プレミアムコークスまたはニードルコークス物質から誘導される。プレミアムまたはニードルコークスは電池使用に全く適切であるかなり結晶構造に黒鉛化する傾向がある。すなわち、通常操作条件下で全く適切である。ニードルコークスを用いて作られるアノード粉末は、一旦、被覆が電解質によって破られる、さらなる破壊に対して制限抵抗を有すると信じられている。長い黒鉛面の端部は電解質での副反応によって容易に開口され、さらなる副反応でより多くの表面積を出現する。

#### 【0054】

電池性能に影響すると信じられている別の問題は、粒子寸法に関与しない粒子の表面積である。ニードルコークスは、平坦であり、かつ高アスペクト比を有する粒子を創る傾向がある。幾つかはチップまたはポテトチップのような粒子に述べられている。アノードもしくは普通コークスを前駆体として用いることによって、結晶構造がより一層乱れ、かつ2倍の改良を提供する傾向にあることがわかる。混乱を避けるために、この物質はこの後“普通コークス”と呼ぶが、“アノードコークス”はこの種の物質に対して非常に一般的な名前である。この物質“アノードコークス”と呼ぶ単純な理由はその大部分が最後にはアルミニウム溶融のためにアノードを製造するために用いられることになるとの理由である。用語“アノード”は電池の現在の状況で用いられ、ここでの“普通コークス”の参照は混乱を創ることを避ける。

#### 【0055】

普通コークス前駆体で作られる粒子は低アスペクト比(例えばニードルコークス前駆体から作られる粒子に対して6から10:1対3から5:1)を有する傾向にある。したがって、粒子はチップに比べて僅かにプラムパー形状に見える。粒子はポテトチップ形状に比べてライマピーン形状に限定されるが、被覆なしでそれらは非常にぎざぎざの端を有するであろう。低アスペクト比は高率および低熱発生を提供すると信じられる低表面積を持つ等価粒子質量を供給する。図4に現される写真は図5に現されるニードルコークス粒子のよりチップ様形状に比べて多少厚い形状の代表例を提供する。被覆に関し、両方の形状は平滑な外部被覆を有するが、普通コークス前駆体粉末は質量比に対して低表面積を有する。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 6 】

特に、図3に示されるグラフは種々の形の粉末に対するBET表面積を示す。ここで使用されるように、BET表面積は吸着物質として窒素(N<sub>2</sub>)を用い、かつ標準BET手順によってBET表面積を計算して測定される。データポイントの大部分はニードルコークス前駆体から作られる粉末に基づき、かつ普通コークス前駆体物質から作られる粉末を判別する4つの四角形データポイント22との比較における範囲によって表される。追加の4つの三角形データポイントはメソフェーズカーボンマイクロビーズ(MCMB)として知られている黒鉛アノード物質のような市販のアノード粉末に表される。各データポイントは、x軸で示される寸法の50番目の百分順位およびy軸で示される試料の平均BET表面積を持つアノード粉末から生成される異なる試料を表わす。普通コークス前駆体物質で作られるアノード粉末は対応平均寸法の従来のアノード粉末に比べて低BET表面積を有する。例えば、BET表面積は7と9マイクロメートルの間の平均粒子寸法を持つ粉末に対してグラムあたり1.5平方メートル(m<sup>2</sup>/g)未満である。図3の図表の描写によって示されるように四角データポイント22は破線24の下方に下がり、それによって平均粒子寸法およびBET表面積の組合せに基づいて識別できる。相当する数学表現において、幾つかの態様にとってのアノード粉末のBET表面積は-0.183プラス3を掛けるマイクロメートル単位でd<sub>50</sub>以下の式BET表面積(m<sup>2</sup>/g)またはBET表面積m<sup>2</sup>/g = 3 - (0.183)d<sub>50</sub>マイクロメートル(すなわち破線24に対する方程式はy = -0.183x + 3で定義される)である。

10

## 【 0 0 5 7 】

普通コークス前駆体物質で作られるアノード粉末の別の有益さは電解質との副反応によって開裂される黒鉛面を持つことに対する耐性である。普通コークス前駆体物質から作られるアノード粉末はニードルコークス前駆体物質から作られるアノード粉末に比べて下地物質で僅かな黒鉛構造を有する。幾つかの態様のアノード粉末はニードルコークス前駆体物質から作られるアノード粉末に比べてよりもつれる結晶または僅かな規則ある構造を有するように見える。小さく、僅かな規則ある、かつもつれる結晶は電解質に対し新しい表面積を露出するために黒鉛構造に比べてより耐性であるかもしれない。たぶん、粒子内の黒鉛シートの短面長さは破壊の伝播により耐性であり、それゆえ副反応がアノード粉末の粒子を破壊しているまで、新しい表面積の小さい部分が実質的に露出される。そのように、破壊過程は潜在的な危険を緩和およびなしにする。

20

## 【 0 0 5 8 】

幾つかの要因が普通コークス前駆体とニードルコークス前駆体の間を識別する。そのような識別の1つは、普通コークスがニードルコークスに比べて安いので、価格およびここで述べられる好ましい幾つかの態様に関連する。例えば、普通コークスコストに対しトンあたり約5倍を要するプレミアムコークスにとって珍しくない。当業者は、普通コークスおよびプレミアムまたはニードルコークスを混乱させるべきではない。ニードルコークスは普通コークスより緻密である。やはり、普通コークスは約95%以下の低固定炭素含有量を有し、一方プレミアムまたはニードルコークスは典型的により高い。幾つかの態様に利用される普通コークスは90%未満、80%未満もしくは85%と70%の間である固定炭素含有量を規定する。

30

## 【 0 0 5 9 】

一方、幾つかの態様において前駆体物質は未だ焼成されることがなく、殆どのコークスは焼成され、かつ焼成コークスの特性はプレミアムまたはニードルコークスに対比した普通コークスとして一般的に知られている。プレミアムコークスは約2.12 から2.17 g/ccの間で焼成プレミアムコークスに対して真密度を持つより緻密であり、一方で焼成普通コークスは2.01から2.10 g/ccの間の低密度を有する。2番目は普通コークスからプレミアムコークスを識別するためのパラメータは熱膨張係数(“CTE”)によることであると認識する。プレミアムコークスは熱に対して非常に最小寸法変化応答を有し、かつ約0と約5 x 10<sup>-7</sup> cm/cm/ の間のCTE、ここで普通コークスは約9 x 10<sup>-7</sup> から約30 x 10<sup>-7</sup> cm/cm/ の間のCTEを有する、を有することを期待できるであろう。

40

## 【 0 0 6 0 】

50

以前に気付くように、ここで述べられる幾つかの技術を用い、急速放電または高熱状態で電池の性能を増大することは当業者のレベル内である。しかしながら、幾つかの態様は技術を組合せる。例えば、普通コークス前駆体物質から作られる低BET表面積アノード粉末は閾値寸法を下回る粒子を実質上含むことができる。

#### 【0061】

ここで述べられるアノード粉末は高レートリチウムイオン電池適用電力工具、ハイブリッド電気および電気自動車および航空機を含む、の挑戦を見合うために予想される。アノード粉末は1つまたはそれ以上の優れた安全性、レート容量およびサイクル寿命性能を提供できる。前述したように、コークスは物理的安定性に対して見分けられ、かつ処理される。得られた黒鉛またはアノード粉末は制御寸法分布の単一粒子から構成される（より小さい粒子からの“集合”ではない）。制御粒子寸法分布は長いサイクル寿命および増強熱安定性を持つ電池を製造する。基礎物質もまた高レート電池適用の性能を増加する小型製品、導電性、黒鉛粒子を促進する。

10

#### 【0062】

幾つかの態様に係るアノード粉末は均一、同質、黒鉛上黒鉛表面被覆を有することを観察される。各粒子は最終粒子寸法が達成される後に、個々に被覆することができる。表面被覆技術は最小の粗さ、不規則または不連続を持つ平滑粒子表面を生成し、従って粒子の表面積を減少する。これは、言い換えると、改良熱安定性および最小1番目（first）サイクルクーロン効率を持つ電池を得ると信じる。アノード粉末は平滑表面および丸いエッジを持つ粒子を得るために処理することができる。丸い形態のアノード粉末粒子は高い構造集積を提示し、かつBET表面積を減少する。各粒子は、全体的に単一被覆であってもよく、高価な電解質添加物に対する必要を取り除くことができるサイクリング間に構造崩壊をより一層されにくい。前述したように、高温に委ねられると、観測は充電状態のアノード粉末が他のアノード粉末に比べて低い熱量を引き出す。アノード粉末は、他のアノード物質に対して単純な一時的置換であってもよく、二者択一でアノード粉末性能の十分な有益さを獲得するために設計されるセルに対してより良好な性能を提供できる。そのような設計の考慮はピニレンカーボネート（アノードで表面境界層を安定化するための高価な薬品）に対する必要を低減もしくは除去することによって低価格セルを含むことができる。改良アノード物質はより望ましい表面湿潤性を有し、それによってセルおよび電池に対して急速満時間をなす。改良アノード物質は電池生産者に対して高価格カソードの寸法の減少なすことができる高い1番目サイクル効率を提供する。最後に、改良アノード物質は高Cレート性能、特に低温で、を提供し、高Cレート性能はセル容器コストを低減することが可能で、かつ対応重量を高レートでより大きいセル容量をアクセスするために適用可能にすることによって抑える。

20

30

#### 【0063】

##### 実施例

粉末調製 - 生石油普通コークス（85%固定炭素含有量）をジェットミルを用いて粉碎し、約8マイクロメートルの平均粒子寸法を有した結果として生じる生コークス粉末を作った。その生コークス粉末を窒素環境で、850、2時間加熱した。

#### 【0064】

次に、加熱後に500グラムの前記粉末を密閉ステンレス鋼容器内で2500グラムのキシレンに分散してプレミックスAを形成し、連続して攪拌しながら140に加熱した。さらに、500グラムの石油ピッチを500グラムのキシレンに完全に溶解しプレミックスBを形成した。プレミックスBもまた140に加熱し、それからプレミックスAに注ぎ、互いに完全に混合した。その混合物を160で10分間加熱し、それから混合物を攪拌しながら室温まで冷却した。前記混合物中に形成されるピッチ被覆粉末を濾過によって分離し、1000 mlのキシレンで2回洗浄し、それから真空下で乾燥した。結果として生じる乾燥粉末生成物は550グラム重さがあり、粉末生成物上に10%ピッチを与えた。

40

#### 【0065】

粉末生成物をトレイル上に均一に広げ、炉に置き、そして減圧空気（約 - 38.1cm（ - 15

50

インチHg) 下で、次の順序、180 まで5 /分、250 まで1 /分、250 で2時間保持、280 まで1 /分、280 で8時間保持、で加熱し、それから雰囲気温度まで冷却した。加熱中に、空気中の酸素ガスを、結果として粉末生成物の反応ピッチ膜が不融性になり、また続く炭化および黒鉛化で望ましい結晶構造の種率を促進するように、被覆ピッチと反応した。その後、粉末生成物を誘導炉に移し、アルゴンガス中で2900 、1時間加熱し、それから室温まで冷却した。

#### 【0066】

電気化学的試験 - 調製された粉末を他の電極としてリチウム金属箔を持つコイルセル中にリチウムイオン電池のためのアノード物質として評価した。前記粉末を銅基板上で7 wt % ポリビニルイデンフルオライド (PVDF) の組成を持つ薄膜に処理した。電極の調製において、スラリーミックスを前記粉末および10 wt % PVDF 溶液を完全に混合することによって調製した。スラリーミックスをハンドドクターブレードを用いて銅箔上にフィルムとしてキャストした。キャストされたフィルムを、それからホットプレート上で110 、30分間乾燥し、続いて水圧ロールプレスを通して約1.4 g/ccの密度に加圧した。

#### 【0067】

次に、1.65 cm<sup>2</sup>のディスクを前記フィルムから打ち出し、電気化学試験のためのコイルセルの正極として用いた。他の電極はリチウム金属であった。ガラスマットおよび多孔質ポリエチレンフィルム (セルガード (登録商標)) を電極とLi金属箔間にセパレータとして用いた。両方の電極およびセパレータを1モルLiPF<sub>6</sub>電解質に浸漬した。電解質用溶媒は40 wt % エチレンカーボネート、30 wt % ジエチルカーボネートおよび30 wt % ジメチルカーボネートからなる。セルを一定電流下でセル電圧が0ボルトに達するまで初期充電し、それから一定電流下でセル電圧が2.0ボルトに達するまで放電した。電荷は充電間に通過し、放電は記録され、前記粉末容量および各サイクルに対するクーロン効率を測定するために用いられる。全ての試験は、室温 (~23 )で行った。初期放電容量およびクーロン効率を表1に実施例として挙げた。

#### 【0068】

熱安定性試験 - 幾つかのセルを300 mAh/gまで最終的に充電し、それから環境チャンバに設置し、ここで温度を70 で72時間制御した。つづいて、セルを前記チャンバから回収し、雰囲気温度に冷却し、かつ残存容量または容量保持率を測定するために2.0ボルトに放電した。

#### 【0069】

熱安定性試験に対し、電極を300 mAh/gに充電した後、セルを分解し、かつ電極をセルから取り出した。電極をステンレス鋼カプセル (0.1 cc) に直ぐに設置し、ハーマティックシールした。全てのこれらの操作は酸素ガスまたは5 ppm未満のレベルの湿潤のグローブボックスで行った。これらのカプセルをマイクロカロリーメータに置き、10 /分で30 から300 に加熱した。温度ランピング間のカプセルからの熱流れの結果を記録した。発熱の総量を開始温度から220 までの熱流れを集積することによって計算した。

#### 【0070】

##### 比較例 1

比較石油コークス (92% 固定炭素含有量) を前駆体物質として使い、ここで述べられる BET 表面積のような要因での高コークス等級の影響を示す。比較石油コークスを生石油普通コークスの代わりに用いた。他の点では、ここで述べられる比較例および実施例に対する調製および試験手法は同じである。

#### 【0071】

##### 比較例 2

市販黒鉛アノード物質もまた実施例について述べられた手法に従って電気化学的および熱的特性を評価した。黒鉛アノード物質は球状炭素ビードから作られる粉末であり、MCMB であった。平均粒子寸法は、約10マイクロメートルであった。

#### 【0072】

表1に示すように、実施例は比較例1または比較例2に比べてより高い初期クーロン効

10

20

30

40

50

率およびより高い容量保持率を示し、かつ低発熱を放出する。したがって、実施例で調製される粉末は高出力および大型リチウムイオン電池のためのアノード物質としての使用に対して予期しない優れた結果を提供する。図3に関し、実施例は破線下にBET表面積および平均粒子寸法の組み合わせを有し、これに反し両方の比較例1, 2は破線上であるBET表面積および平均粒子寸法の組み合わせを有した。

【表1】

特性	実施例	比較例1	比較例2
平均粒子寸法 (マイクロメータ)	8	8	10
BET 比表面積(m <sup>2</sup> /g)	1.1	1.6	2.0
比容量(mAh/g)	320	330	310
初期クーロン効率 (%)	96	95.5	92
容量保持率 (%)	86	82	73
発熱(J/g)	196	285	400

## 【0073】

本発明の好ましい態様は開示されかつ示されている。しかしながら、本発明は以下の特許請求の範囲に規定されるのと同じでつもりである。当業者は好ましい態様を検討し、かつここで述べられるような厳密ではない本発明を実行するため以外識別することができるかもしれない。本発明の変化および等価は以下の特許請求の範囲の範囲内であり、かつ詳細、要約および図面は本発明の範囲を規定するために用いられるべきではないことを本発明者らの意向である。

以下に本発明の実施態様を付記する。

1. 普通コークスをコークス粒子に粉砕すること；  
残留炭素生成物質の被覆を前記コークス粒子の表面上に堆積すること；  
被覆される前記コークス粒子を酸化すること、ここで酸化は不融性を与えられる安定化被覆粒子を提供する；および  
前記安定化被覆粒子を黒鉛化し、 $y = -0.183x+3$ 、ここでyはグラムあたり平方メートルのBET表面積、xはマイクロメータ単位で黒鉛化粒子の最長寸法の平均寸法である、である被覆炭素物質の粉末を形成している黒鉛化粒子を供給することを含む方法。
2. 前記BET表面積がグラムあたり1.5平方メートルで、前記黒鉛化粒子の最長寸法の前記平均寸法が7と9マイクロメータの間である1記載の方法。
3. 前記黒鉛化は3:1と5:1の間の平均アスペクト比を持つ黒鉛化粒子をさらに提供する1記載の方法。
4. 立方センチメートルあたり1.7グラム未満の真密度を有する生コークスを選択することをさらに含み、選択される前記生コークスは粉砕される前記普通コークスを提供する1記載の方法。
5. 1マイクロメータ未満である最長寸法の粒子寸法を有するコークス粒子の全てを実質上取り除くことをさらに含む1記載の方法。
6. 前記粒子の少なくとも95パーセントが3マイクロメータ以上の最長寸法を有するように前記コークス粒子の幾つかを取り除くことをさらに含む1記載の方法。
7. 1マイクロメータ未満である最長寸法の粒子寸法を有するコークス粒子の全てを実質上取り除くことをさらに含み、ここで前記粉砕は前記コークス粒子の最長寸法の平均寸法が15マイクロメータ未満である粒子を形成する1記載の方法。

8 . 前記黒鉛化粒子の最長寸法の平均寸法が7と9マイクロメータの間である 1 記載の方法。

9 . 前記普通コークスが生コークスである 1 記載の方法。

10 . 前記コークス粒子を焼成することをさらに含む 1 記載の方法。

11 . 前記黒鉛化は少なくとも2200 の温度で生じる 1 記載の方法。

12 . 被覆炭素質物質の粉末であって、被覆層を有する炭素質粉碎粒子を含み、前記被覆層は酸化および黒鉛化残留炭素生成物質を形成し、かつ前記粉末のサンプリング内の前記粒子は $y = -0.183x+3$ 、ここでyはBET表面積、xはマイクロメータ単位で前記粒子の最長寸法の平均寸法である、によって規定されるグラムあたり平方メートルのBET表面積を有する粉末。

10

13 . 前記サンプリングの前記粒子は3 : 1と5 : 1の間の平均アスペクト比を有する 1 2 記載の粉末。

14 . 前記サンプリング内の前記粒子の最長寸法の平均寸法が7と9マイクロメータの間である 1 2 記載の粉末。

15 . 前記BET表面積がグラムあたり1.3平方メートル未満であり、かつ前記黒鉛化粒子の最長寸法の前記平均寸法が7と9マイクロメータの間である 1 2 記載の粉末。

16 . 前記サンプリングは1マイクロメータ未満の最長寸法を持つ粒子が実質上ない 1 2 記載の粉末。

17 . 再充電可能な電池であって、

粉碎普通コークス前駆体の粒子と酸化的に安定化および黒鉛化され、その粒子を被覆する残留炭素生成物質とから形成されるアノード粉末を含み、 $y = -0.183x+3$ 、ここでyはグラムあたり平方メートルで規定される前記粉末のサンプリング内の粒子のBET表面積、xはマイクロメータ単位で前記粒子の最長寸法の平均寸法である電池。

20

18 . 前記サンプリング内の前記粒子の平均アスペクト比は3 : 1と5 : 1の間である 1 7 記載の再充電可能な電池。

19 . 前記サンプリング内に実質上ない粒子は1マイクロメータ未満の最長寸法を有する 1 7 記載の再充電可能な電池。

20 . 前記サンプリング内の前記粒子の最長寸法の平均粒子寸法は10マイクロメータ未満であり、かつサンプリング内の粒子の少なくとも95パーセントは3マイクロメータ以上の最長寸法を有する 1 7 記載の再充電可能な電池。

30

【図 1】

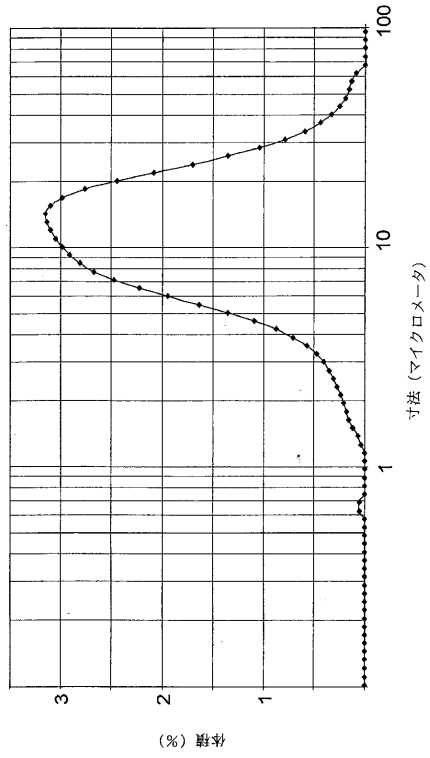


FIG. 1

【図 2】

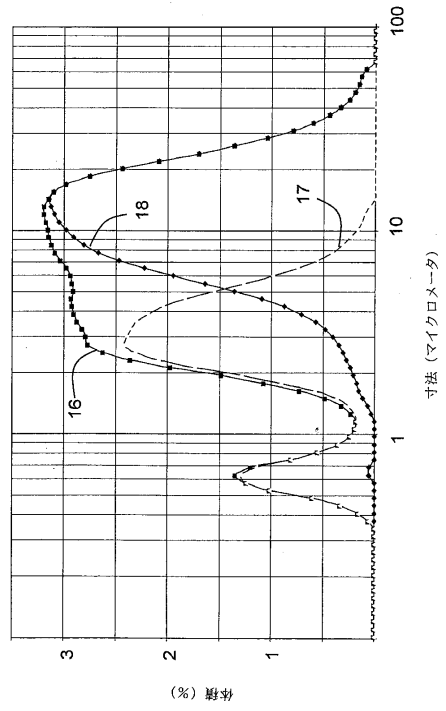


FIG. 2

【図 3】

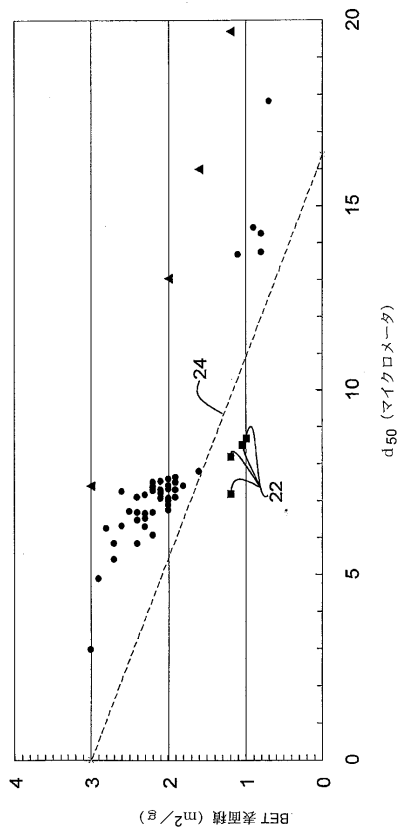


FIG. 3

【図 4】



FIG. 4



【 図 5 】

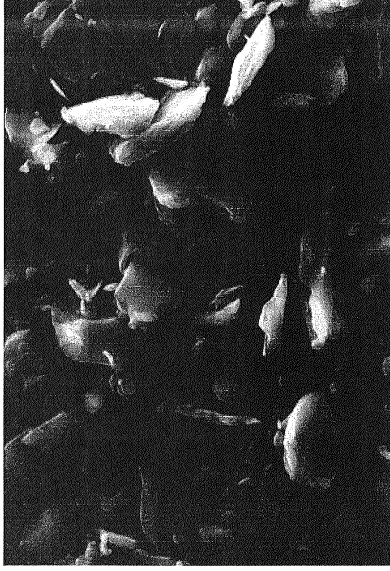


FIG. 5  
(Prior Art)

## フロントページの続き

- (74)代理人 100095441  
弁理士 白根 俊郎
- (74)代理人 100084618  
弁理士 村松 貞男
- (74)代理人 100103034  
弁理士 野河 信久
- (74)代理人 100140176  
弁理士 砂川 克
- (72)発明者 マオ、ジェンファ  
アメリカ合衆国、オクラホマ州 74604、ボンカ・シティー、ファーン・ドライブ 159
- (72)発明者 ナンニ、エドワード・ジェイ .  
アメリカ合衆国、オクラホマ州 74604、ボンカ・シティー、ブルーステム 2521
- (72)発明者 キャレル、マーク・ダブリュ .  
アメリカ合衆国、オクラホマ州 74604、ボンカ・シティー、ドレイク・ドライブ 428
- (72)発明者 サウザード、ダブリュ . マーク  
アメリカ合衆国、オクラホマ州 74604、ボンカ・シティー、ターナー・ロード 2215
- (72)発明者 チャハー、バート・エス .  
アメリカ合衆国、テキサス州 77041、ヒューストン、バリナ・キャニオン・レーン 5702

審査官 横山 敏志

- (56)参考文献 特開2003-173774(JP,A)  
特開2005-158718(JP,A)  
特開2007-153661(JP,A)  
特開平10-059703(JP,A)  
特開2000-138061(JP,A)  
国際公開第2007/066673(WO,A1)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B31/00-31/36  
H01M4/36  
H01M4/583