

電池の開発と製造技術向上のための粉体プロセス新展開
—リチウムイオン二次電池の高機能化に向けた粒子設計加工技術—
New Powder Processing for the Development and Improvement of
Manufacturing Technologies of Battery Materials
— Particle Design Technology for the Advanced Functioning of Lithium Ion
Rechargeable Battery —

横山 豊和^{a)}, 井上 義之^{b)}

Toyokazu YOKOYAMA, and Yoshiyuki INOUE

ホソカワミクロン株式会社

a) 粉体工学研究所

b) 企画管理本部 企画部

a) Powder Technology Research Institute, b) Marketing Dept., Global Planning & Administration Div.,
Hosokawa Micron Corporation

Abstract

The needs for the secondary battery are apparently growing considerably to cope with the problems from the viewpoints of energy and environmental issues of the world. On the other hand, the nanoparticles having large specific surface area and special features have been used to increase the functionality of materials for the secondary batteries. In this report, the focus is placed on the powder processing of materials for the electrodes of lithium ion battery and several examples of applications of nanoparticles to this battery are introduced by referring to mainly the patent applications by use of particle composing machines developed by our company.

They are classified into two cases to make the positive electrode and negative one. For the former, various type of carbon nanoparticles including nanofibers usually are dispersed with the active material of the positive electrode in various forms using the particle composing machines. For the latter, the graphite particles are often used for the negative electrode and processed for particle design like particle composing, surface modification and sphericalization by use of the particle composing machines, which leads to the improvement of performance of the lithium ion battery in various aspects.

1. はじめに

今世紀に入り早10年余りが経ち、70億人の人類がサステイナブルな社会を作っていく上で、環境、エネルギー問題が益々重要度を高めている。特に、本年3月の東日本大震災は、地震、津波、そして原発事故などによって直接に被害を受けられた方々だけでなく、世界中に大きな影響を与えた。その結果として、原発から自然エネルギーへの方向転換の風潮が強まると共に、節電への関心が高まりを見せる中で、二次電池への要求は益々強くかつ厳しくなりつつある。特に、二次電池の用途が、従来の携帯電話やパソコンなどの電

子機器だけでなく、自動車あるいは固定蓄電装置用に展開しつつある状況から、二次電池の高容量化や高寿命化への要求がより強くなっている¹⁻³⁾。

一方で、ナノパーティクルテクノロジーという言葉が使われ出して、やはり10年程になる。ナノ粒子は大きな比表面積を持ち、一般に粒子表面の活性度が高く、従来見られなかったような様々な物理的、化学的諸特性を有しているため、種々の分野でその応用、実用化が進められており、二次電池の電極材料にも様々な活用が検討されている。ここでは、リチウムイオン電池(LiB)に焦点を当てて、主に当社の粒子分散・複合化装置を用いて、その電池特性の改善が図られたケ

ースを、最近の特許出願事例等を基にして紹介したい。

2. LiB製造における粉体技術

2.1 LiBの構成と製造方法

LiBの基本的なセルは、図1に示すように、正極、負極とこれらに挟まれた電解質からなる。正極には主にコバルト酸リチウム LiCoO_2 が活物質として使用されている。この LiCoO_2 は、炭酸リチウムと酸化コバルトを混合、焼成して合成されたものを微細化して用いられる。この際に、粉碎ならびに分級による粒径調整が重要な粉体プロセスとなる。図2にこの目的に使用されている機械式粉碎機の一例を示す。この高速回転衝撃式粉碎機は、従来の同型機に最近新たな改良が加えられ、エネルギー効率を高めると共に騒音の大幅な低減を実現した。また、粉接部をセラミックス製にすることにより、金属不純物の混入をなくしている。正極用活物質は平均径が通常20~40 μm 程度であるが、異常な反応を抑制するために数 μm 以下の微粉ダストを除去する場合もある。また、最近資源確保の観点からコバルトの使用量を減らすために、マンガン酸リチウム LiMn_2O_4 や、ニッケル酸リチウム LiNiO_2 、さらには三元系のLi-MNCやオリビン系化合物 LiFePO_4 なども使用されている。これらの活物質の導電性を向上させるために、通常、炭素材料の微粉体が混合・分散されている。後に述べる通り、この炭素材料はナノ粒子であり、その分散が一つのキーとなる。このようにして調製された粉体は溶剤と混合してペースト化され、アルミニウム箔に塗布して乾燥し正極となる。

一方、負極材料としては主に炭素材料が使用されているが、最近はシリコン系の材料も使用されるようになってきている。特にシリコンなどの合金を用いた場合には充放電時のリチウムイオンの挿入、脱離により大きな体積変化を起こし、これがサイクル特性の劣化に繋がることになる。そこで、充電時の容量を大きくしながら、組成や構造の劣化を抑制するような様々な試みが行われている。この負極活物質は溶剤と混合してペースト化し、銅箔に塗布して負極が作製される。

2.2 電池製造プロセスにおける粉体加工処理

このようにして電池製造プロセスにおいては、様々な粉体単位操作が組み合わされて、材料の加工が行われ、仕様に応じた粉体特性を持った製品が製造され

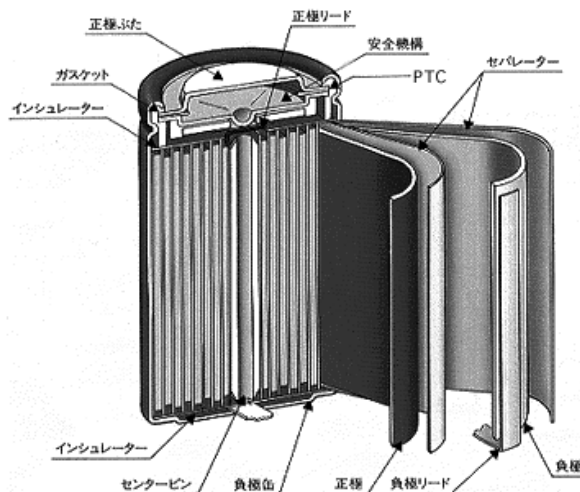


図1 リチウムイオン電池の構造

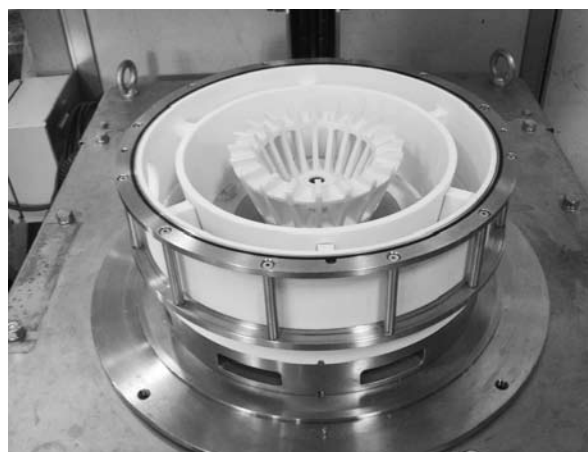


図2 高速回転衝撃式粉碎機 ACM-HC (粉接部セラミックス仕様) の内部構造
中央部の分級ロータの下部に粉碎ロータがある

る。正極材料と負極材料において状況が幾分異なるが、粉体特性としては、上述の通り、まず粒子の大きさならびにその分布が重要となる。すなわち、一般に、粉体材料の比表面積が大きいほど、電解液との接触面積が大きくなり、反応が進みやすい。また、これら粒子の形状や粒子の内部構造なども、イオンパスや電子パス、すなわち電気伝導性と関連してキーポイントとなる。さらに、粒子の電解液との濡れ性などの表面特性も重要な因子になる。正極材料においては、活物質の電気伝導性が低いため、これらに導電材料を添加したり、電極箔との結合性を高める結合剤などの混合が行われている。また、負極材料についても、電極材料のセルへの充填率を高めて小型で高性能な電池を作ったり、特に金属材料を使った場合の充放電時のリ

チウムイオンの出入りに伴う体積変化を抑えるような様々な粒子加工や、混合・分散・複合化処理が行われている。

3. 粒子複合化技術

上述の通り、電池の正極、負極を構成する電極材料には、複数の原料を混合して使用することが多いが、粉体の混合、分散、粒子複合化処理のためには種々の装置が開発され、要望に応じて使い分けられている。これらの装置は、通常、粉体の混合機や粉砕機、あるいは粒子複合化機、粒子設計加工機などとも呼ばれており、粉体原料に加えられる応力の種類や組合せ、あるいはエネルギー密度などが異なる。

いずれにしても、粉体原料がナノ粒子のような微細な粒子を含む場合は、これを分散させるために強力な分散機構が必要となるが、混合している他の粒子を過度に微細化することが好ましくない場合もあるため、材料の種類や処理目的に応じて機種を選択と条件の設定が重要になる。

当社では、種々の形式の粉砕機や混合機を取り扱っているが、微細粒子やナノ粒子の粒子複合化装置として、既に1980年代後半にメカノフュージョン装置を開発し、これを改良しながら装置開発を行ってきた。本装置の基本的な作用機構は図3に示すように、回転容器内での粉体層の圧縮力下での剪断力の付与であるが、当初の2次元的な循環機構を3次元的なフローに

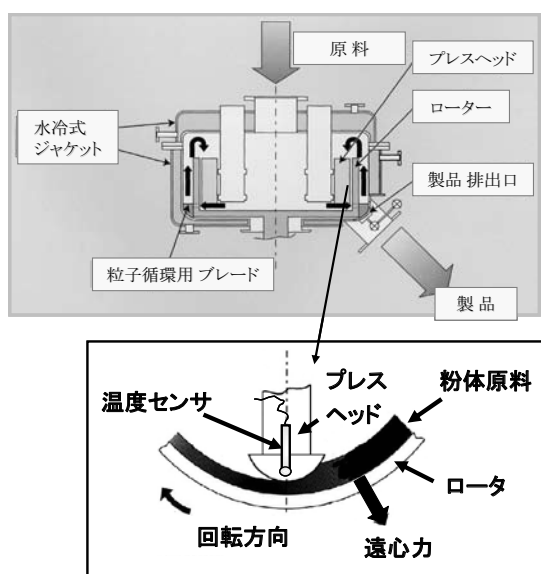


図3 粒子複合化装置メカノフュージョンシステムの原理（下図）と三次元循環型の構造（上図）

することにより、処理量を大幅に増大させ、バッチで200リットルの処理ができる型式まで備えている。また、このメカノフュージョンのコンセプトをさらに発展させて、機械的なエネルギー以外に低温プラズマのような物理的なエネルギーを付与することによって、粒子表面の洗浄、活性化効果を重ね合わせるというような相乗効果を取り入れたより幅の広いMCB(メカノケミカルボンディング)という概念を展開している。最近ではさらに、これらの圧縮力、剪断力の他に衝撃力を強めた多機能型の処理装置ノビルタを開発し、粒子複合化機能を高めると共に、比較的付着性のあるような材料の処理も可能となっている。

4. 粉体の複合化・表面処理によるLiB性能特性の向上

上述の通り、LiBの正極、負極の電極はいくつかの種類別の粉体材料を混合、分散、複合化処理して作られている。ここで、どのような粉体を如何に処理するかが最終の電池特性に影響してくることになる。

4.1 正極材料

正極材料については、正極活物質の電気伝導性が低いため導電材料を添加して電気抵抗を下げる工夫がなされている。その際に、粉体の混合・分散・複合化法によっても効果が大きく異なることになる。例えば、図4はコバルト酸リチウム粉体(平均径 $10\mu\text{m}$)にカーボンナノ粒子を添加、混合処理した場合の内部抵抗の比較を行ったものであるが、従来の混合法に比べて上述のMCB法によるナノ粒子レベルでの分散、粒子複合化を行うことにより大幅な電気抵抗の低減が図られている⁴⁾。その原因としては、図5のSEM写真観

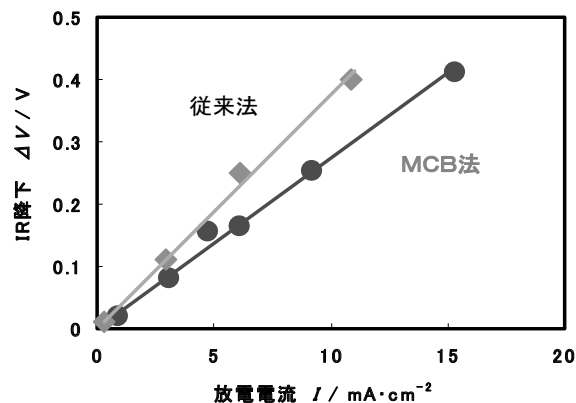


図4 混合・分散法の違いによる正極の電気抵抗の比較

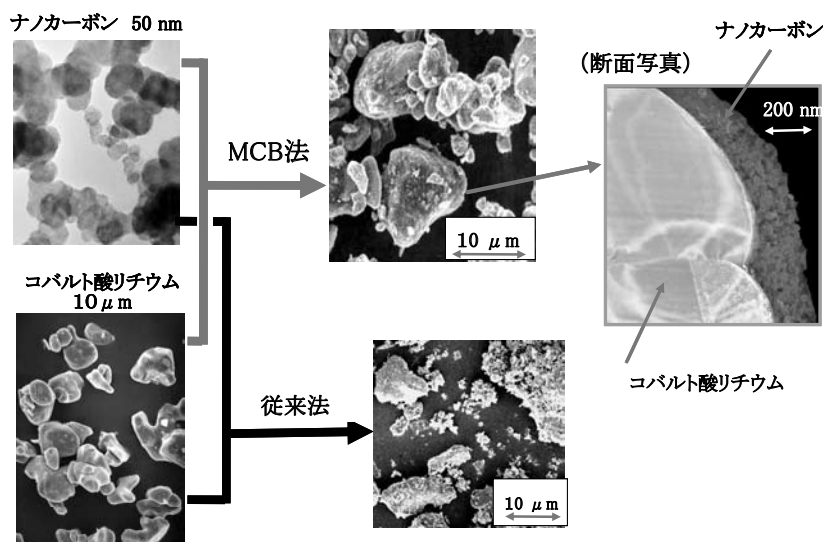


図5 正極活物質と導電材の混合・分散方法による処理粒子の状態の比較

察からも分かるように、従来法ではカーボンのナノ粒子が十分に分散できず多くの粒子が凝集体として残っているが、MCB処理ではその凝集体がほとんど見られず、また、粒子断面写真からも分かるように核粒子となる活物質の周りに薄いカーボンナノ粒子層が形成されており、粒子層の中に導電性のネットワークが形成されているためと考えられる。また、このような強力な機械的処理によって、溶剤と混合した際のペーストの粘度が、従来の混合方法よりも低減することが見出されている。これは、粒子に圧縮力下で剪断力を加えることにより、核粒子の球形度が増すと共に、ナノ粒子の凝集体を分散してこれらを核粒子の周りに固定することによって、溶媒内での流動の際の抵抗を減少させることができるためと考えている。このような粒子複合化処理によって図6に示すように、放電速度が大きくなると、通常の混合と比べて放電容量が増大する傾向が確認されている。その他、正極材の高機能化処理のいくつかの例を以下に示す。

(1)2種類の導電助剤(比表面積の異なる炭素材料の組合せ)による性能向上

高出力電池の開発に向けて、正極活物質に添加する導電助剤として2種類のカーボン材料を混合し、複合化する手法が特許文献⁵⁾により提案されている。これは、比表面積が数十 m^2/g 程度の通常のカーボンブラックやアセチレンブラックと、数百 m^2/g と非常に大きな比表面積をもつケッチェンブラックを混合し、その後これらの混合物を正極活物質に表面被覆するものである。図7に比表面積の異なる2種類の炭素材料を

LiNiO_2 に複合化した例を示す。このように2種類の導電材料を用いることによって、正極での電気抵抗を低減すると共に瞬間出力特性に優れた電池を作ることができる。これは、比表面積の非常に大きなカーボン材料だけでは、反応性に優れるものの活物質粒子に緻密に被覆することが難しく、一方比表面積の小さいカーボンは緻密な複合化が容易な反面、反応面積の減少が問題となるためであり、これらを混合して使用することによって、両者の長を生かした材料になる。

この特許文献においては導電剤の複合化にメカノフュージョン処理が好ましいと記載されている。従来法によってケッチェンブラック単独で形成した被覆層の厚みは平均 $5 \mu\text{m}$ 未満であるが、メカノフュージョン処理により2種類の導電助剤を被覆した場合の厚みは $7\sim 10 \mu\text{m}$ に達し、活物質表面での導電剤の濃度が高くなり電子伝導性が向上する結果が得られている。

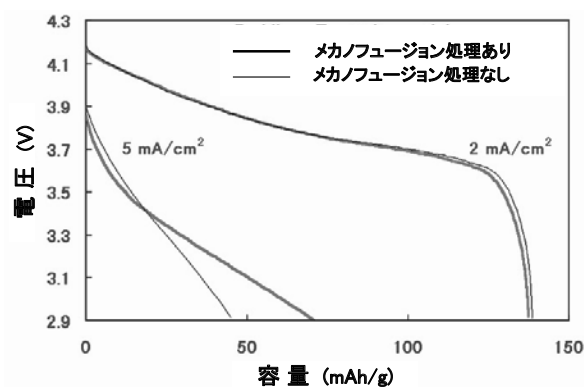


図6 粒子複合化処理の有無による放電特性の違い

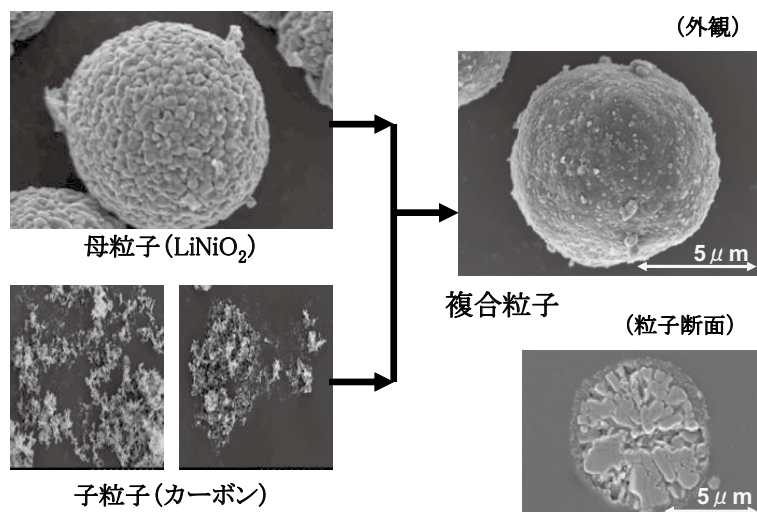


図7 異なる炭素材料を添加した正極材料粒子

(2) ナノカーボン繊維の複合化による性能向上

導電助剤として注目されているナノカーボン繊維を正極活物質に添加し、上述の複合化装置ノビルタを使って乾式分散、複合化処理した特許⁶⁾が公開されている。気相法で作製した炭素繊維やカーボンナノチューブはその長さが10 μm程度と長い場合電子パスを形成しやすく、充放電サイクル特性や大電流負荷特性の向上に有効であると考えられている。しかしながらこれらの繊維材料は絡まりやすく、混合処理において球状の凝集体を形成し、正極活物質との接触点が少なくなってしまう傾向がある。そこで、この特許文献では、炭素繊維の種類や混合方法の検討を行い、実施例では、上述のノビルタを用いて通常混合処理との比較を行っている。正極活物質として平均径5 μmの

LiCoO₂、炭素繊維としてVGCF-S(直径120nm、長さ12 μm)、VGCF(直径150nm、長さ8 μm)を用いた実験の結果、炭素繊維の凝集粒子の存在量は通常混合処理の1/20以下であり、図8に示すように、放電容量はおよそ12%程度向上していることが示されている。図9にナノカーボン繊維を添加した正極活物質複合粒子のSEM写真の一例を示す。

(3) 正極活物質と導電助剤を強固に結合(通電焼結処理との組合せ)

一般にLiBを室温以上の温度において高電流密度で充放電を繰り返すと、正極の電気抵抗が増大してサイクル特性の劣化を引き起こすという問題が知られている。これは、充放電の際のリチウムイオンの脱離、

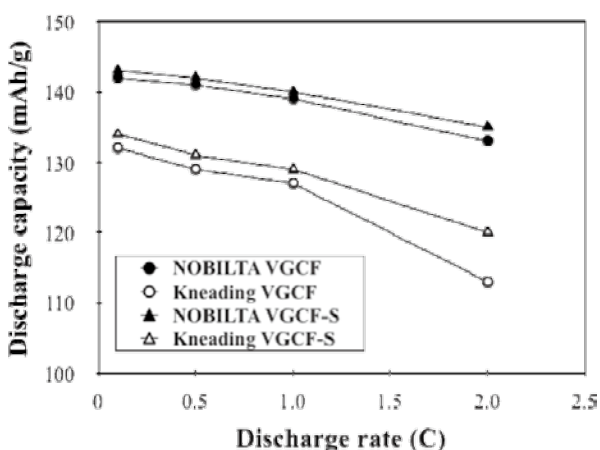


図8 ナノカーボン繊維の混合・分散法による放電容量への影響

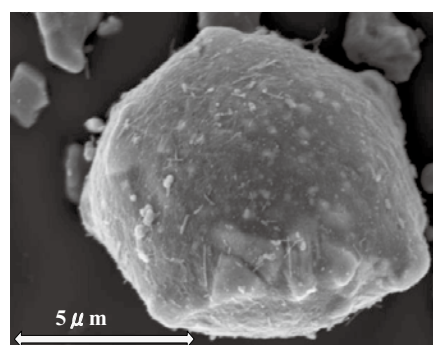


図9 ナノカーボン繊維を添加した正極活物質複合粒子

挿入に伴う電極活物質の膨張、収縮によって導電剤が電極活物質から剥離し、導電剤同士の接触が切断され電気抵抗が増すためと考えられている。

そこでこの問題を解決するために、電極活物質と導電助剤との接合強度を強くして導電ネットワークを強固なものにする方法が特許文献⁷⁾に示されている。この方法では、電極活物質と導電助剤をメカノフュージョン処理によって複合化した後、高圧下で通電焼結処理を行うもので、導電ネットワークがより強固なものになることが期待される。実施例では、メカノフュージョン処理ならびに通電焼結処理、それぞれの単独処理においても、未処理のものより高レート、特に5C以上の条件における放電特性が改善されるが、これらの2つの処理を組み合わせることによって、さらに大きな改善が得られている。

4.2 負極材料

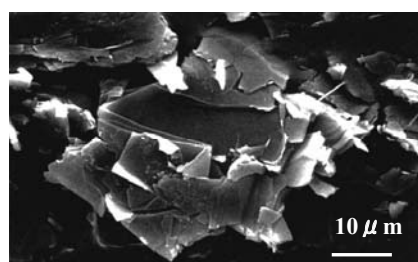
LiBの負極活物質には炭素材料が用いられることが多いが、これらの性質が電池特性に大きな影響を及ぼすことが知られている⁸⁾。また、最近では合金系の負極材料なども積極的に検討されている。負極活物質では、充放電時のリチウムイオンの移動に伴う体積変化の抑制や、溶媒との濡れ性の向上を目指した粒子複合化ならびに表面改質などの粉体処理が行われている。さらに、同様の技術を用いて、粒子の形状や内部構造

を制御することによって、粉体のセルへの充填率を高めることができることが明らかになっており、電池の小型化に向けて多用されている。例えば、図10は負極材料に使用されている黒鉛原料とそのメカノフュージョン処理品を示したものであるが、粒子の内部構造を変えないようにしながら粒子を球状に加工することが可能となっている例である。これによって図11に示すように、粒子の円形度が向上し、粉体の充填性も大幅に増大している。その他、当社の粒子複合化技術を用いた負極材の高機能化処理のいくつかの例を下記に示す。

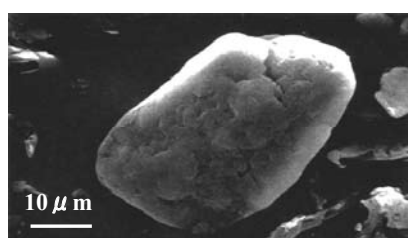
(1) 2種のカーボン材料の使用

1) 難-易黒鉛化性炭素の組合せ

負極活物質の炭素材料には、黒鉛化が困難な難黒鉛化性炭素と、黒鉛や黒鉛化し易い易黒鉛化性炭素がある。一般に、前者は高容量かつ高エネルギー密度を得ることができるものの不可逆容量が大きいという欠点がある。一方、後者は結晶性が高くなる程、電解液の分解による充放電効率の低下が生じやすく、サイクル特性が低下するという問題がある。そこで、メカノフュージョンを用いて負極活物質に黒鉛と共に難黒鉛化性炭素である固体状のピッチを複合化させることによって、図12に示す通り、サイクル特性が従来法に比べて2倍以上に向上し、また放電後60度Cで保存した場



(a) 黒鉛(原料)



(b) メカノフュージョン処理品

図10 粒子複合化装置メカノフュージョンシステムによる黒鉛粒子の球形化処理

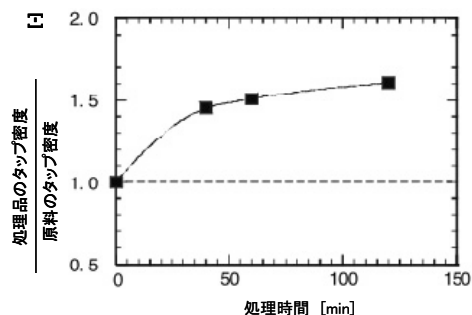
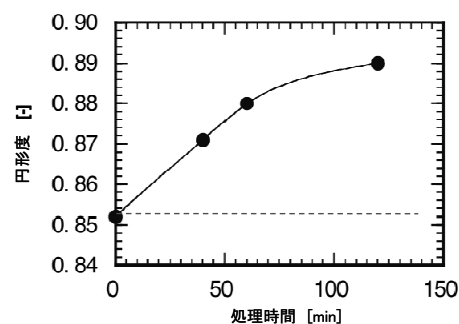


図11 メカノフュージョンシステムによる粒子円形度（上図）とタップ密度（下図）の処理時間による変化

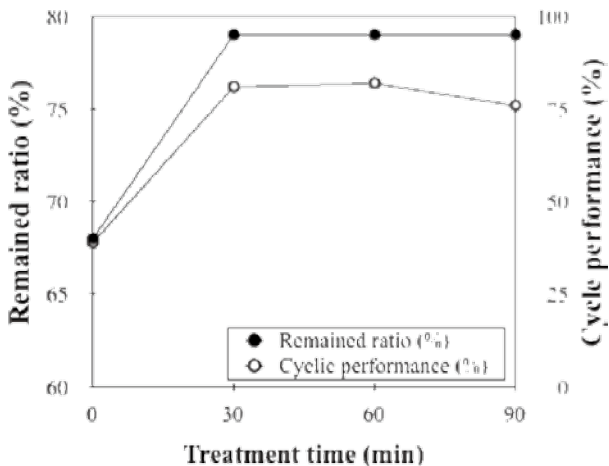


図12 異なる炭素材料の粒子複合化処理時間によるサイクル特性ならびに保持率の変化

合の保存特性も10~15%程度向上することが示されている⁹⁾。

2) 天然黒鉛と MCMB の組合せ

別の組合せとして、天然黒鉛とメソカーボンマイクロビーズ (MCMB) という異なる炭素材料の複合化によって、それぞれの特徴を引き出す試みも行われている¹⁰⁾。前者は容量が比較的大きいが、初期効率が低く、充放電の際の膨張、収縮の繰返しによって、黒鉛が集電体から剥離してサイクル特性が悪化するという問題がある。一方、後者の MCMB は初期効率が高く、圧縮破壊強度が高いものの、かさ密度が小さく電池への充填量を大きくすることが難しい。そこで、天然黒鉛を MCMB 粒子に被覆する試みがなされている。この粒子複合化によって、MCMB (平均径82 μm) を

単独で使用したり、天然黒鉛 (平均径23 μm) と単純混合した場合よりも、体積密度を高め、負極容量を増加させると共に、負極活物質層と集電体との剥離強度を高めて、サイクル特性を向上させることができると報告されている。

(2) カーボン材料と金属の組合せ

1) 複合化処理によって結晶性が変化した炭素とシリコンの複合化

シリコンとカーボンの混合物をボール媒体と共にメカノフュージョン処理することにより、炭素材料が結晶質と非結晶質のものになり、これらを複合化して造粒粒子を作る手法が提案¹¹⁾されている。この場合シリコンと炭素原料の混合比率によって造粒粒子の中に含まれるシリコン粒子の個数が異なる。そして、図13に示すように、複数個のシリコン粒子を含む造粒粒子を使った場合、単一核粒子を含む場合に比べて、体積膨張率が60%以下となり、残存放電容量比も前者では50サイクル後98%の高いレベルが維持されているが、後者の場合では、その80%程度に低下していることが示されている。

2) MCMB と金属との組合せ

親水性電解質溶液を使用する場合に、炭素粒子表面に、リチウムと合金化しない金属粒子などを固定化し、電解質との界面抵抗を軽減する手法¹²⁾が提案されている。このような処理によって、炭素粒子と親水性電解質との親和性を向上すると共に、炭素粒子表面の窪み部分のように電解質溶液が入り込み難い部分を金属で埋めて、その粒子表面のナノ構造を変えること

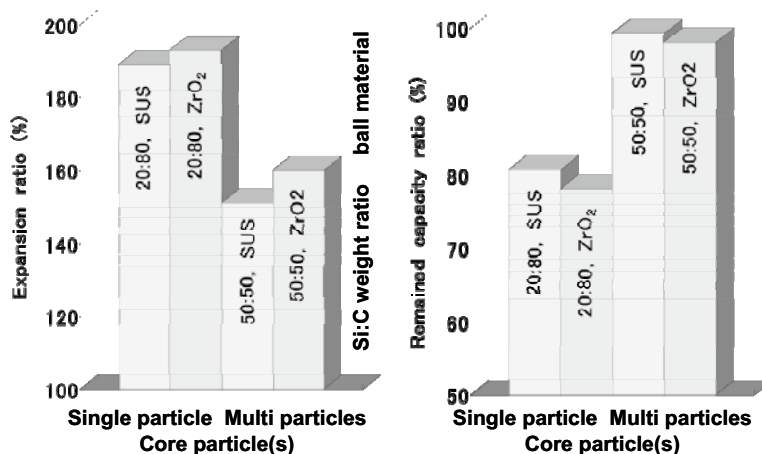


図13 シリコンと炭素の複合化による体積膨張率ならびに残留容量率の変化

によって電解質との濡れ性が改善されると考えられている。実施例においては MCMB 粒子（平均径 $10\mu\text{m}$ ）に平均径が $5\mu\text{m}$ 程度の銅や鉄、ニッケル粒子をメカノフュージョン処理によって表面被覆することによって金属を添加しない場合や、金属と単純混合した場合に比べて、数ないし18%程度まで電気抵抗が減少することが報告されている。

(3) 炭素材料と結着剤 PVDF との複合化

炭素材料は一般に結着剤として用いられる PVDF（ポリフッ化ビニリデン）との結合性が十分でない場合が多く、負極集電体から活物質粒子が剥離する問題がある。これを解決するための手法として、PVDF 粒子をメカノフュージョン法により黒鉛粒子表面に被覆する方法が提案されている¹³⁾。メカノフュージョン法により、黒鉛粒子の表面に600~1000nmの厚みの PVDF 層が形成され、図14に示すように、集電体と負極活物質との結着強度が単純混合の場合と比べて3~4倍向上している。その結果、放電特性については、図15から分かるように、1C以下では顕著な差が見られないものの、2Cにおいては25%ほどに増加していることが報告されている。このようにして、単純な混合処理に比べて、機械的な粒子複合化が効果的であることが伺える。

(4) 黒鉛粒子の表面改質

炭素材料、特に黒鉛を負極として水系溶媒を使用す

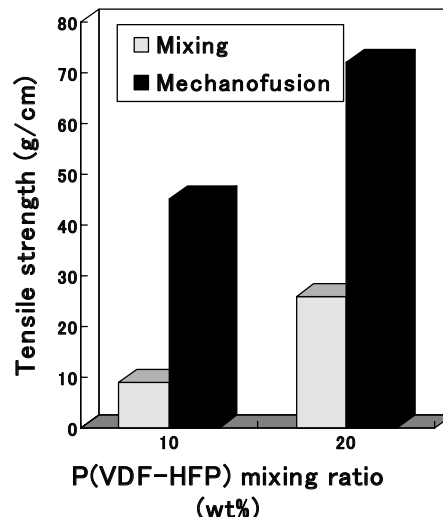


図14 黒鉛粒子とバインダ粉末の混合・分散法による引張強度への影響

る場合、充電速度などの電池特性が低下することが知られており、これを維持するためにメカノフュージョン法などにより黒鉛粒子の表面改質を行う提案¹⁴⁾がなされている。その結果、このような機械的な粉体処理を行うことにより、放電容量や初期充放電効率ほぼほとんど変化していないものの、急速充電効率が未処理品では15~35%であったものが、40~48%にまで向上していることが報告されている。この性能向上のメカニズムについては十分に明らかになっていないが、図16の浸透速度測定結果からも分かるように、メカノケミカル反応によって黒鉛粒子表面が親水化されている

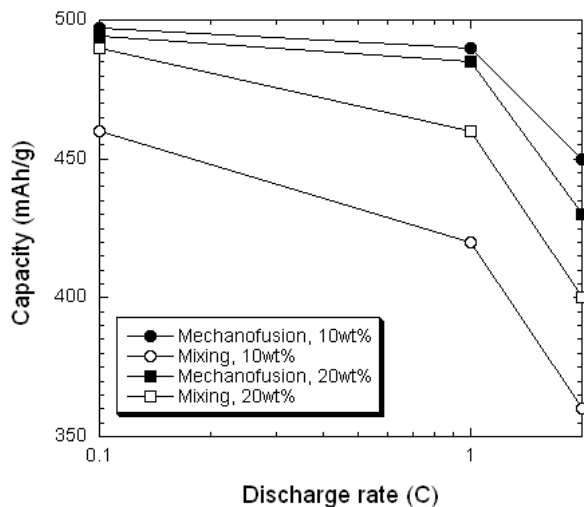


図15 黒鉛粒子とバインダ粉末の混合・分散法による放電容量への影響

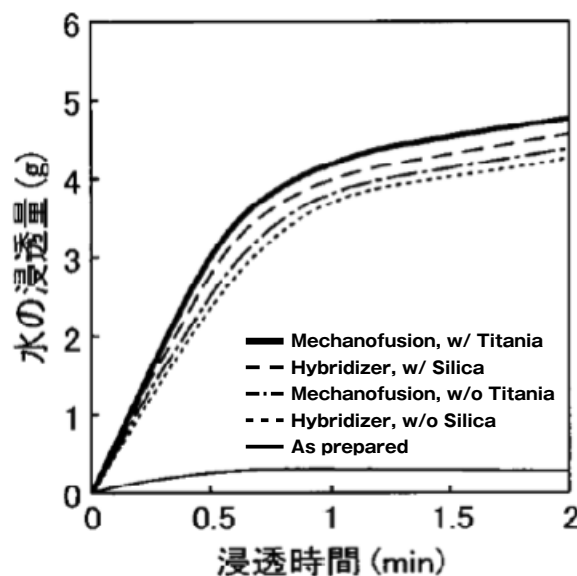


図16 黒鉛粒子の表面改質による水の浸透速度への影響

と考えられる。また、黒鉛粒子よりも微小で、かつ硬度の高いナノ粒子とメカノケミカル処理することによって黒鉛粒子の表面粗さを増加させ、充電速度などの電池特性を向上することができることも見い出されている。

5. おわりに

本稿では、リチウムイオン二次電池に焦点を絞って、各種の粉体処理の中で特に混合・分散・複合化処理と最終の電池特性との関係について述べたが、両者は密接な係わり合いをもっていることが分かる。その中でナノ粒子は大きな役割を果たしており、今後も様々な成分のナノ粒子が使われることが期待される。その際に、ナノ粒子の本来の特性を引き出すためには、これらの混合・分散・複合化技術が重要になっている。

本稿では触れなかったが、上述の粉碎や焼成、混合・粒子複合化等の粉体処理操作を組み合わせたプロセスとは別に、気相反応合成法を用いて、いくつかの元素を含む複合酸化物ナノ粒子を作製することによって、高性能な二次電池材料として有望なものも出てきている。このようにして、ナノ粒子の応用性は今後も益々広がってくるものと考えられ、そのさらなる発展を期待したい。

引用文献

- 1) 山田淳夫：セラミックス，44, 5, 387-391 (2009).
- 2) 境哲男：粉体と工業，39, 7, 26-34 (2007).
- 3) 石川勝也：化学装置，10月号，64-68 (2006).
- 4) 門脇宗広，猪木雅裕，横山豊和，大石鮎太：第36回技術討論会（平成13年6月26, 27日，東京）・テキスト「電池の高性能化と粉体技術」，p.70 (2001).
- 5) 全相垠，劉錫潤，ユンヘウオン，キムジェキョン，特開2006-128119(2006.5.18).
- 6) 外輪千明，武内正隆，特開2009-16265(2009.1.22).
- 7) 竹内友成，田淵光春，鍋島洋子，阿度和明，鹿野昌弘，蔭山博之，辰巳国昭，特開2008-226741(2008.9.25).
- 8) 嘉数隆敬，矢田静那：第36回電気化学セミナー「電池材料開発の最先端」(1996.7.16-17)，p.11.
- 9) 大木島 俊，特開2003-272630(2003.9.26).
- 10) 佐藤 裕紀，特開2007-317551(2007.12.6).
- 11) クウォン オウ - ジュン，リー ヨン - ジュ，チャン ウォン - ソク，キム キ - テ，リー ソ - ジェ，

リー キ - ヤン，特開2009-514164，2009-514165，2009-514166(2009.4.2).

- 12) 成岡慶紀，特開2008-300148(2008.12.11).
- 13) 丸山浩，特開2002-42787(2002.2.8).
- 14) 江口邦彦，羽多野仁美，井尻真樹子，田島洋一，高木嘉則，特開2009-110972(2009.5.21).

Captions

- Fig. 1 Structure of lithium iron battery
- Fig. 2 Internal structure of high-speed rotation type pulverizer in ceramic material for powder contact parts (ACM-HC). The grinding rotor is located below the classifying rotor in the center
- Fig. 3 Principle of particle composing machine, Mechanofusion system (bottom) and the structure of three-dimensional circulation type (top)
- Fig. 4 Comparison of electric resistance of positive electrode for different mixing/dispersion methods
- Fig. 5 Comparison of the particle structures made of active material of positive electrode and electrical conducting material processed by different mixing/dispersion methods
- Fig. 6 Difference in the discharging performance with and without particle composing processing
- Fig. 7 Positive electrode particles coated with different types of carbon materials
- Fig. 8 Effect of mixing/dispersion methods for carbon nanofibers on the discharging capacity
- Fig. 9 Composite particles of active material for positive electrode added with carbon nanofibers
- Fig.10 Graphite particles before and after the sphericalizing treatment using the particle composing machine, Mechanofusion system
- Fig.11 Change of particle circularity (top) and tap density (bottom) with the processing time by Mechanofusion system
- Fig.12 Change of cycle performance and remained ratio with the processing time of particle

- composing of different kinds of carbon materials
- Fig.13 Change of expansion ratio and remained capacity ratio by particle composing of silicon and carbon
- Fig.14 Effect of mixing/dispersion methods for graphite particles and binder powder on the tensile strength
- Fig.15 Effect of mixing/dispersion methods for graphite particles and binder powder on the discharge capacity
- Fig.16 Effect of surface modification of graphite particles on the penetration rate into water