

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3556270号  
(P3556270)

(45) 発行日 平成16年8月18日(2004.8.18)

(24) 登録日 平成16年5月21日(2004.5.21)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

H O 1 M 4/58

H O 1 M 4/58

H O 1 M 4/02

H O 1 M 4/02

D

H O 1 M 10/40

H O 1 M 10/40

Z

請求項の数 5 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平6-133222	(73) 特許権者	000003078
(22) 出願日	平成6年6月15日(1994.6.15)		株式会社東芝
(65) 公開番号	特開平8-7885		東京都港区芝浦一丁目1番1号
(43) 公開日	平成8年1月12日(1996.1.12)	(73) 特許権者	000003539
審査請求日	平成13年6月14日(2001.6.14)		東芝電池株式会社
前置審査			東京都品川区南品川3丁目4番10号
		(74) 代理人	100058479
			弁理士 鈴江 武彦
		(72) 発明者	高見 則雄
			神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
			式会社東芝研究開発センター内
		(72) 発明者	大崎 隆久
			神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
			式会社東芝研究開発センター内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物が結合剤により集電体に担持された構造を有する負極と、非水電解液を具備したリチウム二次電池において、前記負極は、断面の黒鉛結晶配向が放射状をなし、かつその内部の配向性に乱れを有する繊維状炭素粉末（ブルックスター型を除く）を主体とする炭素質物を含み、かつ前記繊維状炭素粉末のうち50体積%以上の繊維状炭素粉末はその繊維長さ方向が前記集電体の面に対して0°から±45°の範囲の角度になるように前記負極中に存在することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】

前記繊維状炭素粉末は、平均繊維長さが10～100μm、平均繊維径が1～20μm、アスペクト比（繊維長さ／繊維径）が2～10であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】

前記炭素質物は、前記繊維状炭素粉末と球状、薄片状および粒状から選ばれる少なくとも1種の炭素粉末との混合物からなり、かつ前記繊維状炭素粉末の混合比率が70～98重量%であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項4】

前記繊維状炭素粉末は、X線回折法による(101)回折ピーク $P_{101}$ と(100)回折ピーク $P_{100}$ のピーク強度比( $P_{101}/P_{100}$ )が1.2以上であることを特徴とする請求

10

20

項 1 又は 3 記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】

正極と、

集電体およびこの集電体に担持されたりチウムイオンを吸蔵・放出する繊維状炭素粉末を有する負極と、

前記正負極間に配置されるセパレータと、

非水電解液と

を具備し、

前記繊維状炭素粉末は、軸方向に直交する断面の黒鉛結晶配向が放射状をなし、その内部の配向性に乱れを有するもの（ブルックステーラ型を除く）で、かつ全繊維状炭素粉末のうち少なくとも 50 体積%以上の繊維状炭素粉末は各繊維状炭素粉末の前記軸方向が前記集電体の面に対して  $45^\circ$  以下の角度になるように配置されていることを特徴とするリチウム二次電池。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、リチウム二次電池に関し、特に負極の構成を改良したりチウム二次電池に係わる。

【0002】

【従来の技術】

20

近年、負極活物質としてリチウムを用いた非水電解質電池は高エネルギー密度電池として注目されており、正極活物質に二酸化マンガン ( $MnO_2$ )、フッ化炭素 [ $(CF_2)_n$ ]、塩化チオニル ( $SOCl_2$ ) 等を用いた一次電池は、既に電卓、時計の電源やメモリのバックアップ電池として多用されている。

【0003】

さらに、近年、VTR、通信機器などの各種の電子機器の小型、軽量化に伴いそれらの電源として高エネルギー密度の二次電池の要求が高まり、リチウムを負極活物質とするリチウム二次電池の研究が活発に行われている。

【0004】

リチウム二次電池は、負極にリチウムを用い、電解液として炭酸プロピレン (PC)、1,2-ジメトキシエタン (DME)、 $\gamma$ -ブチロラクトン ( $\gamma$ -BL)、テトラヒドロフラン (THF) 等の非水溶媒中に  $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$  等のリチウム塩を溶解した非水電解液やリチウムイオン伝導性固体電解質を用い、また正極活物質としては主に  $TiS_2$ 、 $MoS_2$ 、 $V_2O_5$ 、 $V_6O_{13}$ 、 $MnO_2$  等のリチウムとの間でトポケミカル反応する化合物を用いることが研究されている。

30

【0005】

しかしながら、上述したりチウム二次電池は現在まだ実用化されていない。この主な理由は、充放電効率が低く、しかも充放電が可能な回数 (サイクル寿命) が短いためである。この原因は、負極のリチウムと非水電解液との反応によるリチウムの劣化によるところが大きいと考えられている。すなわち、放電時にリチウムイオンとして非水電解液中に溶解したりチウムは、充電時に析出する際に溶媒と反応し、その表面が一部不活性化される。このため、充放電を繰り返していくとデンドライド状 (樹枝状) や小球状にリチウムが析出し、さらにはリチウムが集電体より脱離するなどの現象が生じる。

40

【0006】

このようなことから、リチウム二次電池に組み込まれる負極としてリチウムを吸蔵・放出する炭素質物、例えばコークス、樹脂焼成体、炭素繊維、熱分解気相炭素などを用いることによって、リチウムと非水電解液との反応、さらにはデンドライド析出による負極特性の劣化を改善することが提案されている。

【0007】

前記炭素質物を含む負極は、炭素質物の中でも主に炭素原子からなる六角網面層が積み重

50

なった構造（黒鉛構造）の部分において、前記の層と層の間の部分にリチウムイオンが出入りすることにより充放電を行うと考えられている。このため、リチウム二次電池の負極にはある程度黒鉛構造の発達した炭素質物を用いる必要がある。しかしながら、黒鉛化の進んだ巨大結晶を粉末化した炭素質物を非水電解液中で負極として用いると、非水電解液が分解し、結果して電池の容量および充放電効率が低くなる。さらに、急速充放電サイクルにおいて過電圧が大きく、リチウム金属の析出が大きな問題になる。このため、前記負極を備えたリチウム二次電池を高電流密度で作動させると、容量、充放電効率、放電時の電圧の低下が著しくなる。また、充放電サイクルが進むに従い容量低下が大きくなるため、サイクル寿命が低下するという問題点があった。

【0008】

また、黒鉛化の進んだ炭素繊維を粉末にしたものを含む負極は巨大結晶の粉末化した炭素質物を含む負極と同様に急速充放電サイクルにおいて、負極としての性能が大幅に低下するなどの問題点を有していた。

【0009】

そこで、従来から特開昭62-268058号、特開平2-82466号、特開平4-61747号、特開平4-115458号、特開平4-184862号、特開平4-190557号等が開示されているように種々の炭素化物や黒鉛化物の黒鉛化度を制御し、最適な黒鉛構造のパラメータについて提案されてきたが、十分な特性を有する負極は得られていない。また、特開平4-79170号、特開平4-82172号、特開平5-325967号には負極として用いる炭素繊維について開示されているが、それを粉末化した炭素質物を用いた負極の性能はハイレート性能や負極容量密度（ $\text{mAh/cm}^3$ ）に問題を有している。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、負極の改良によりハイレート性能、放電容量およびサイクル寿命が向上されたリチウム二次電池を提供しようとするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段及び作用】

本発明に係るリチウム二次電池は、正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物が結合剤により集電体に担持された構造を有する負極と、非水電解液を具備したリチウム二次電池において、

前記負極は、断面の黒鉛結晶配向が放射状をなし、かつその内部の配向性に乱れを有する繊維状炭素粉末（ブルックステーラ型を除く）を主体とする炭素質物を含み、かつ前記繊維状炭素粉末のうち50体積%以上の繊維状炭素粉末はその繊維長さ方向が前記集電体の面に対して $0^\circ$ から $\pm 45^\circ$ の範囲の角度になるように前記負極中に存在することを特徴とするものである。

本発明に係る別のリチウム二次電池は、正極と、

集電体およびこの集電体に担持されたリチウムイオンを吸蔵・放出する繊維状炭素粉末を有する負極と、

前記正負極間に配置されるセパレータと、

非水電解液と

を具備し、

前記繊維状炭素粉末は、軸方向に直交する断面の黒鉛結晶配向が放射状をなし、その内部の配向性に乱れを有するもの（ブルックステーラ型を除く）で、かつ全繊維状炭素粉末のうち少なくとも50体積%以上の繊維状炭素粉末は各繊維状炭素粉末の前記軸方向が前記集電体の面に対して $45^\circ$ 以下の角度になるように配置されていることを特徴とするものである。

【0012】

以下、本発明に係わるリチウム二次電池（例えば円筒形リチウム二次電池）を図1を参照して詳細に説明する。

10

20

30

40

50

例えばステンレスからなる有底円筒状の容器 1 は、底部に絶縁体 2 が配置されている。電極群 3 は、前記容器 1 内に収納されている。前記電極群 3 は、正極 4、セパレータ 5 及び負極 6 をこの順序で積層した帯状物を前記負極 6 が外側に位置するように渦巻き状に巻回した構造になっている。

#### 【0013】

前記容器 1 内には、電解液が収容されている。中央部が開口された絶縁紙 7 は、前記容器 1 内の前記電極群 3 の上方に載置されている。絶縁封口板 8 は、前記容器 1 の上部開口部に配置され、かつ前記上部開口部付近を内側にかしめ加工することにより前記封口板 8 は前記容器 1 に液密に固定されている。正極端子 9 は、前記絶縁封口板 8 の中央には嵌合されている。正極リード 10 の一端は、前記正極 4 に、他端は前記正極端子 9 にそれぞれ接続されている。前記負極 6 は、図示しない負極リードを介して負極端子である前記容器 1 に接続されている。

10

#### 【0014】

次に、前記正極 4、前記セパレータ 5、前記負極 6 および前記電解液について詳しく説明する。

##### 1) 正極 4

正極 4 は、正極活物質に導電剤および結着剤を適当な溶媒に懸濁し、この懸濁物を集電体に塗布、乾燥して薄板状にすることにより作製される。

#### 【0015】

前記正極活物質としては、種々の酸化物、例えば二酸化マンガン、リチウムマンガン複合酸化物、リチウム含有ニッケル酸化物、リチウム含有コバルト化合物、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物、リチウム含有鉄酸化物、リチウムを含むバナジウム酸化物や、二硫化チタン、二硫化モリブデンなどのカルコゲン化合物などを挙げることができる。中でも、リチウムコバルト酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ )、リチウムニッケル酸化物 ( $\text{LiNiO}_2$ )、リチウムマンガン酸化物 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  または  $\text{LiMnO}_2$ ) を用いると、高電圧が得られるために好ましい。

20

#### 【0016】

前記導電剤としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等を挙げることができる。

前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体 (EPDM)、スチレン-ブタジエンゴム (SBR) 等を用いることができる。

30

#### 【0017】

前記正極活物質、導電剤および結着剤の配合割合は、正極活物質 80 ~ 95 重量%、導電剤 3 ~ 20 重量%、結着剤 2 ~ 7 重量%の範囲にすることが好ましい。

#### 【0018】

前記集電体としては、例えばアルミニウム箔、ステンレス箔、ニッケル箔等を用いることができる。

##### 2) セパレータ 5

前記セパレータ 5 としては、例えば合成樹脂製不織布、ポリエチレン多孔質フィルム、ポリプロピレン多孔質フィルム等を用いることができる。

40

#### 【0019】

##### 3) 負極 6

前記負極 6 には、以下に説明する各種の炭素質物を含むが、この炭素質物を決定するための  $L_a$ 、 $d_{002}$ 、 $L_c$  および強度比 ( $P_{101} / P_{100}$ ) の測定、定義は、次の通りである。

#### 【0020】

(a) X線回折法による測定のデータは全て  $\text{CuK}$  を X線源、標準物質に高純度シリコンを使用した。a軸方向の結晶子の長さ  $L_a$ 、黒鉛構造の (002) 面の面間隔  $d_{002}$ 、c軸方向の結晶子の長さ  $L_c$  は各回折ピークの位置、及び半値幅から求めた。算出方

50

法としては、半値幅中点法を用いた。

【0021】

(b) a軸方向の結晶子の長さ $L_a$ およびc軸方向の結晶子の長さ $L_c$ は、シェラーの式の形状因子である $K$ が0.89とした時の値である。

(c) X線回折法による(101)回折ピーク $P_{101}$ と(100)回折ピーク $P_{100}$ の強度比( $P_{101} / P_{100}$ )とは、それらピークの高さ比から求めたものである。

【0022】

前記負極6は、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物が結合剤により集電体に担持された構造を有し、前記炭素質物は断面の黒鉛結晶配向が放射状をなす繊維状炭素粉末を主体とし、かつ前記繊維状炭素粉末のうち50体積%以上の繊維状炭素粉末はその繊維長さ方向が前記集電体の面に対して $0^\circ$ から $\pm 45^\circ$ の範囲の角度になるように存在する。

10

【0023】

このような負極6を備えたリチウム二次電池は、前記炭素質物の主要構成物質である繊維状炭素粉末の側面からの $Li$ イオンの挿入・脱離反応が容易となるため、ハイレート特性を大幅に向上できる。

【0024】

前記繊維状炭素粉末の繊維長さ方向が前記集電体の面に対して $\pm 45^\circ$ の角度をなす繊維状炭素粉末が50体積%未満にすると、前記繊維状炭素粉末の側面への $Li$ イオンの挿入・脱離反応が阻害されて二次電池のハイレート特性が損なわれる。より好ましい前記角度範囲を満たす繊維状炭素粉末の割合は、70体積%以上である。さらに、前記集電体の面に対する繊維長さ方向の角度が $0^\circ$ から $\pm 15^\circ$ である繊維状炭素粉末が50体積%以上、より好ましくは70体積%以上であることが望ましい。

20

【0025】

前記繊維状炭素粉末は、繊維断面の黒鉛結晶の配向が放射状をなしていることが必要である。繊維断面の黒鉛結晶の配向が放射状になっている繊維状炭素粉末の断面の微細構造は、例えば図2の(a)~(e)のように示される。前記繊維状炭素粉末は、図2の(b)~(e)に示されよう繊維表面、内部または全面に亘って黒鉛結晶の配向に適度な乱れを有しているものも包含される。したがって、前記放射状配向とはラメラ型、ブルックスター型に属する配向も包含する。このような配向性に適度な乱れを有する繊維状炭素粉末は強度が高く、 $Li$ イオンの挿入・脱離反応に伴う構造劣化が少ないため、寿命特性の向上上で好ましい。さらに好ましい繊維状炭素粉末は、断面の黒鉛結晶の配向性が内部において乱れを有し、かつ繊維側面において黒鉛構造のC軸を含む面が多く露出した放射状構造を有するものである。このような繊維状炭素粉末は、その断面の微細構造が図2の(d)、(e)で例示される。また、前記繊維状炭素粉末は側面からの $Li$ イオンの挿入・脱離反応が容易であり、ハイレート特性および寿命特性が向上される。ただし、繊維状炭素粉末における繊維断面の黒鉛結晶の配向として同軸同管状(オニオン型)を有すると、リチウムイオンの内部拡散を妨げる恐れがある。

30

【0026】

前記繊維状炭素粉末は、平均繊維長さ10~100 $\mu m$ 、平均繊維径1~20 $\mu m$ 、アスペクト比(繊維長さ/繊維径)2~10で比表面積0.1~5 $m^2/g$ であることが好ましい。前記繊維状粉末のアスペクト比を2未満にすると、前記繊維状粉末の断面が負極表面に露出する比率が増加する。その結果、 $Li$ イオンの挿入・脱離反応において、前記繊維状粉末の断面からの挿入・脱離反応の比率が高くなるため、繊維状粉末内部への $Li$ イオンの移動が遅くなってハイレート性能が低下すると共に電解液の分解による充放電効率を低下する恐れがある。また、前記繊維状粉末の負極中の充填密度を例えば1.3 $g/cm^3$ 以上に高めることが困難になる。一方、前記繊維状粉末のアスペクト比が10を越えると繊維状粉末が前記セパレータを貫通し易くなり、正極と負極の短絡を招く恐れがある。

40

【0027】

50

前記繊維状粉末は、次のような(1) ~ (3) の特性を有することが好ましい。

(1) X線回折法による(101)回折ピーク $P_{101}$ と(100)回折ピーク $P_{100}$ のピーク強度比( $P_{101} / P_{100}$ )が1.2以上である繊維状炭素粉末。このような特性と前述した繊維断面の黒鉛結晶の放射状配向を兼ね備えた繊維状炭素粉末は、その全方向からのLiイオンの挿入・脱離が可能になるため、前記繊維状炭素粉末を含む負極を備えたりチウム二次電池のハイレート性能が飛躍的に向上する。また、 $P_{101} / P_{100}$ が1.2以上である繊維状炭素粉末は黒鉛層構造を有し、黒鉛結晶が適度に高く、かつLiイオンの挿入可能サイトが増大するため、負極容量が増大する。

【0028】

前記 $P_{101} / P_{100}$ が1.2未満であると、黒鉛層構造のずれが多くなって結晶層間のLiイオンの拡散に伴う活性化エネルギーが増大するため、ハイレート性能が低下する恐れがある。より好ましい $P_{101} / P_{100}$ は、1.8 ~ 2.6の範囲である。

【0029】

前記ピーク強度比を有する繊維状炭素粉末は、メソフェーズピッチ(光学異方性を有するピッチ)を原料として例えば長さが100 ~ 500  $\mu\text{m}$ の短繊維に紡糸し、不融化したものを300 ~ 800の温度で炭素化した後、粉碎し、さらに2500以上で黒鉛化処理することにより得られる。このような製造工程において、前記紡糸、不融化の条件を最適化することにより前記繊維状炭素粉末を得ることができる。

【0030】

(2)  $d_{002}$ が0.3354 ~ 0.3370 nm、より好ましくは0.3354 ~ 0.3359、 $L_a$ が60 nm以上、 $L_c$ が40 nm以上である繊維状炭素粉末。このような繊維状炭素粉末は、Liイオンの挿入可能サイトが増大するため、前記炭素粉末を含む負極の容量を増大できる。

【0031】

(3) 空気中の示差熱分析による発熱ピークが800以上である繊維状炭素粉末。このような繊維状炭素粉末は、粉碎工程に生じる無定形炭素や微粉末の繊維の含有量を少なくできるため、この炭素粉末を含む負極を備えたりチウム二次電池の充放電効率および貯蔵特性を向上できる。

【0032】

前記炭素質物は、前記繊維状炭素粉末と球状、薄片状および粒状から選ばれる少なくとも1種の炭素粉末との混合物からなり、かつ前記繊維状炭素粉末の混合比率が70 ~ 98重量%であるとより好ましい。このような球状、薄片状または粒状の炭素質物を含む負極は、前記繊維状炭素粉末間の導電性、接触性および前記繊維状炭素粉末と集電体との密着力が向上するため、機械的強度が高くなり、かつ負極利用率が向上される。その結果、前記負極を備えたりチウム二次電池は容量が増大される。

【0033】

前記球状、薄片状または粒状の炭素粉末は、前記繊維状炭素粉末に比べて平均粒径が小さい、例えば平均粒径が5 ~ 30  $\mu\text{m}$ の炭素化物または黒鉛化物であることが好ましい。この条件を満たす炭素粉末は、前記作用を顕著に示す。特に、メソフェーズ小球体、コークス、気相成長炭素体の炭素化物、黒鉛化物、人工黒鉛または天然黒鉛の粉末であることが好ましい。これらの炭素化物または黒鉛化物は、導電体として作用すると共に、Liイオンを吸蔵・放出する負極活物質として作用する。前記炭素化物または黒鉛化物は、 $d_{002}$ がそれぞれ0.3354 nm以上、0.370 nm未満であるものが好ましい。さらに前記球状、薄片状または粒状の炭素粉末は、前記(1)、(3)で説明した特性を有するものが好ましい。

【0034】

前記繊維状炭素粉末の前記球状、薄片状および粒状から選ばれる少なくとも1種の炭素粉末に対する混合比率を前記範囲に規定したのは次のような理由によるものである。前記混合比率を70重量%未満にすると、ハイレート特性が低下する。一方、前記混合比率が9

10

20

30

40

50

8重量%を越えると負極の利用率の低下と機械的強度の低下を招く。より好ましい前記繊維状炭素質粉末の混合比率は、85～96重量%である。

【0035】

前記負極6は、具体的には次のような方法により作製される。すなわち、前記負極6は前記炭素質物に結着剤を適当な溶媒に懸濁し、この懸濁物を集電体に塗布し、乾燥した後、所望の圧力で2～5回多段階プレスすることにより作製される。このような多段階プレスにより繊維状炭素質粉末のうち、その50体積%以上は前記集電体の面に対して0°から±45°の範囲の角度で配列されて負極中に存在することになる。

【0036】

前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPDM)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)等を用いることができる。

10

【0037】

前記炭素質物および結着剤の配合割合は、炭素材90～98重量%、結着剤2～10重量%の範囲にすることが好ましい。特に、前記炭素質物は負極6を作製した状態で5～20mg/cm<sup>2</sup>の範囲にすることが好ましい。

【0038】

前記集電体としては、例えば銅箔、ステンレス箔、ニッケル箔等を用いることができる。

4) 電解液

20

前記非水電解液は、非水溶媒に電解質を溶解することにより調製される。

【0039】

前記非水溶媒としては、リチウム二次電池の溶媒として公知の非水溶媒を用いることができ、特に限定はされないが、エチレンカーボネート(EC)と前記エチレンカーボネートより低融点であり且つドナー数が18以下である1種以上の非水溶媒(以下第2溶媒と称す)との混合溶媒を主体とする非水溶媒を用いることが好ましい。このような非水溶媒は、前記負極を構成する黒鉛構造の発達した炭素質物に対して安定で、電解液の還元分解または酸化分解が起き難く、さらに導電性が高いという利点がある。

【0040】

エチレンカーボネートを単独含む非水電解液では、黒鉛化した炭素質物に対して還元分解されに難い性質を持つ利点があるが、融点が高く(39～40)粘度が高いため、導電率が小さく常温作動の二次電池では不向きである。エチレンカーボネートに混合する第2の溶媒は混合溶媒を前記エチレンカーボネートよりも粘度を小さくして導電性を向上させる。また、ドナー数が18以下の第2の溶媒(ただし、エチレンカーボネートのドナー数は16.4)を用いることにより前記エチレンカーボネートがリチウムイオンに選択的に溶媒和し易くなくなり、黒鉛構造の発達した炭素質物に対して前記第2の溶媒の還元反応が抑制されることが考えられる。また、前記第2の溶媒のドナー数を18以下にすることによって、酸化分解電位がリチウム電極に対して4V以上となり易く、高電圧なりチウム二次電池を実現できる利点も有している。

30

【0041】

前記第2種の溶媒としては、例えば鎖状カーボンが好ましく、中でもジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、ジエチルカーボネート(DEC)、またはプロピレンカーボネート(PC)、 $\gamma$ -ブチロラクトン( $\gamma$ -BL)、アセトニトリル(AN)、酢酸エチル(EA)、トルエン、キシレンまたは、酢酸メチル(MA)などが挙げられる。これらの第2の溶媒は、単独または2種以上の混合物の形態で用いることができる。特に、前記第2種の溶媒はドナー数が16.5以下であることがより好ましい。

40

【0042】

前記第2溶媒の粘度は、25において28mp以下であることが好ましい。

前記混合溶媒中の前記エチレンカーボネートの配合量は、体積比率で10～80%である

50

ことが好ましい。この範囲を逸脱すると、導電性の低下あるいは溶媒の分解がおき、充放電効率が低下する恐れがある。より好ましい前記エチレンカーボネートの配合量は体積比率で20～75%である。非水溶媒中のエチレンカーボネートの配合量を20体積%以上に高めることによりエチレンカーボネートのリチウムイオンへの溶媒和が容易になるため、溶媒の分解抑制効果を向上することが可能になる。

#### 【0043】

前記混合溶媒のより好ましい組成は、ECとMEC、ECとPCとMEC、ECとMECとDEC、ECとMECとDMC、ECとMECとPCとDECの混合溶媒で、MECの体積比率は30～70%とすることが好ましい。このようにMECの体積比率を30～70%、より好ましくは40～60%にすることにより、導電率を向上できる。したがって、前記混合溶媒を含む電解液は前述した炭素質物として繊維状炭素粉末が集電体の面に特定の角度で存在する負極に対して特に効果的である。一方、溶媒の還元分解反応を抑える観点から、炭酸ガス(CO<sub>2</sub>)を溶解した電解液を用いると、容量とサイクル寿命の向上に効果的である。

10

#### 【0044】

前記混合溶媒(非水溶媒)中に存在する主な不純物としては、水分と、有機過酸化物(例えばグリコール類、アルコール類、カルボン酸類)などが挙げられる。前記各不純物は、黒鉛化物の表面に絶縁性の被膜を形成し、電極の界面抵抗を増大させるものと考えられる。したがって、サイクル寿命や容量の低下に影響を与える恐れがある。また高温(60以上)貯蔵時の自己放電も増大する恐れがある。このようなことから、非水溶媒を含む電解液においては前記不純物はできるだけ低減されることが好ましい。具体的には、水分は50ppm以下、有機過酸化物は1000ppm以下であることが好ましい。

20

#### 【0045】

前記非水電解液に含まれる電解質としては、例えば過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)、六フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)、ホウフッ化リチウム(LiBF<sub>4</sub>)、六フッ化砒素リチウム(LiAsF<sub>6</sub>)、トリフルオロメタスルホン酸リチウム(LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム[LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]などのリチウム塩(電解質)が挙げられる。中でもLiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>を用いるのが好ましい。特に、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>を用いると高温時(例えば60)での正極活物質との反応が少なく、高温時において優れた充放電サイクル特性を得ることができる。また、前記炭素質物に対して安定であり、サイクル寿命を向上できる利点を有する。

30

前記電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、0.5～2.0モル/1とすることが望ましい。

#### 【0046】

##### 【実施例】

以下、本発明の実施例を前述した図1を参照して詳細に説明する。

##### 実施例1

まず、リチウムコバルト酸化物(Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>(0.8<x<1))粉末91重量%をアセチレンブラック3.5重量%、グラファイト3.5重量%及びエチレンプロピレンジエンモノマ粉末2重量%とトルエンを加えて共に混合し、アルミニウム箔(30μm)集電体に塗布した後、プレスすることにより正極を作製した。

40

#### 【0047】

また、低硫黄(含有量8000ppm以下)石油ピッチから得られたメソフェーズピッチを紡糸、不融化し、アルゴン雰囲気下、600で炭素化し、さらに平均繊維径11μm、粒度1～80μmで90体積%が存在するように、かつ粒径0.5μm以下の粒子を少なく(5%以下)なるように適度に粉碎した後、不活性ガス雰囲気下で3000にて黒鉛化することにより繊維状黒鉛化粉末(メソフェーズピッチ系繊維状炭素粉末)を製造した。

#### 【0048】

50



得られたメソフェーズピッチ系繊維状炭素粉末は、平均繊維径が $7\ \mu\text{m}$ 、平均繊維長が $40\ \mu\text{m}$ であり、平均粒径が $20\ \mu\text{m}$ であった。粒度分布で $1\sim 80\ \mu\text{m}$ の範囲に $90$ 体積%以上が存在し、粒径が $0.5\ \mu\text{m}$ 以下の粒子の粒度分布は $0$ 体積%であった。 $\text{N}_2$ ガス吸着BET法による比表面積は、 $1.2\ \text{m}^2/\text{g}$ であった。 $X$ 線回折による強度比( $P_{101}/P_{100}$ )の値は $2.3$ であった。 $d_{002}$ は、 $0.3357\ \text{nm}$ 、 $L_c$ は $80\ \text{nm}$ 、 $L_a$ は $100\ \text{nm}$ 以上であった。また、炭素質物中の硫黄の含有量は、 $100\ \text{ppm}$ 以下であった。その他、酸素の含有量は $100\ \text{ppm}$ 以下、窒素の含有は $100\ \text{ppm}$ 以下、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ は各々 $1\ \text{ppm}$ であった。さらに、SEM観察による繊維断面の黒鉛結晶子の配向は前述した図2の(b)に示す放射状に属するものであった。ただし、配向性に若干の乱れを有しているため、繊維に欠落部はなかった。空気下での示差熱分析による発熱ピークは、 $810$ であった。

10

## 【0049】

次いで、前記メソフェーズピッチ系繊維状炭素粉末 $96.7$ 重量%をスチレンブタジエンゴム $2.2$ 重量%とカルボキシメチルセルロース $1.1$ 重量%と共に混合し、これを集電体としての銅箔に塗布し、乾燥した。この時の充填密度は、 $1.1\ \text{g}/\text{cm}^3$ であった。これを4回多段階プレスすることにより負極を作製した。得られた負極表面をSEM写真により観察した。その結果、前記メソフェーズピッチ系繊維状炭素粉末はその繊維長さ方向が前記銅箔の集電体の面に対して $0^\circ$ から $\pm 45^\circ$ の範囲にあるものが $80$ 体積%存在していた。最終プレス後の負極の充填密度は、 $1.4\ \text{g}/\text{cm}^3$ であった。

## 【0050】

20

前記正極、ポリエチレン製多孔質フィルムからなるセパレータおよび前記負極をそれぞれこの順序で積層した後、前記負極が外側に位置するように渦巻き状に巻回して電極群を作製した。

## 【0051】

さらに、六フッ化リン酸リチウム( $\text{LiPF}_6$ )をエチレンカーボネート(EC)とメチルエチルカーボネート(MEC)、ジエチルカーボネート(DEC)の混合溶媒(混合体積比率 $40:40:20$ )に $1.2$ モル/1溶解して非水電解液を調製した。

## 【0052】

前記電極群及び前記電解液をステンレス製の有底円筒状容器内にそれぞれ収納して前述した図1に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

30

## 実施例2

実施例1のメソフェーズピッチ系繊維状炭素粉末と石油コークスを $3000$ で黒鉛化した人造黒鉛の粉末(薄片状;平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ 、 $d_{002}=0.3355\ \text{nm}$ 、 $P_{101}/P_{100}=3.5$ )を重量比率で $9:1$ に混合した炭素質物を用いて実施例1と同様に負極を作製した。得られた負極において、メソフェーズピッチ系繊維状炭素粉末はその繊維長さ方向が集電体の面に対して $0^\circ$ から $\pm 45^\circ$ の範囲にあるものが $90$ 体積%存在していた。このような負極を用いて実施例1と同様で前述した図1に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

## 【0053】

## 実施例3

40

実施例1のメソフェーズピッチ系繊維状炭素粉末と酸化処理によりメソフェーズピッチ小球体を $2800$ で黒鉛化したカーボン(球状;平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ 、 $d_{002}=0.336\ \text{nm}$ 、 $P_{101}/P_{100}=2$ )を重量比率で $7:3$ に混合した炭素質物を用いて実施例1と同様に負極を作製した。得られた負極において、メソフェーズピッチ系繊維状炭素粉末はその繊維長さ方向が集電体の面に対して $0^\circ$ から $\pm 45^\circ$ の範囲にあるものが $65$ 体積%存在していた。このような負極を用いて実施例1と同様で前述した図1に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

## 【0054】

## 実施例4

実施例1のメソフェーズピッチ系繊維状炭素粉末と石油ピッチを $1000$ で炭素化した

50

石油コークスの粉末（球状；平均粒径  $8 \mu\text{m}$ 、 $d_{002} = 0.350 \text{ nm}$ 、 $L_c = 17 \text{ nm}$ 、 $P_{101} / P_{100} = 0$ ）を重量比率で 95 : 5 に混合した炭素質物を用いて実施例 1 と同様に負極を作製した。得られた負極において、メソフェーズピッチ系繊維状炭素粉末はその繊維長さ方向が集電体の面に対して  $0^\circ$  から  $\pm 45^\circ$  の範囲にあるものが 70 体積% 存在していた。このような負極を用いて実施例 1 と同様に前述した図 1 に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

#### 【0055】

##### 実施例 5

実施例 1 のメソフェーズピッチ系繊維状炭素粉末と石油コークスを 3000 で黒鉛化した人造黒鉛の粉末（薄片状；平均粒径  $10 \mu\text{m}$ 、 $d_{002} = 0.3355 \text{ nm}$ 、 $P_{101} / P_{100} = 3.5$ ）を重量比率で 9 : 1 に混合した炭素質物を用い、多段プレスを 3 回行う以外、実施例 1 と同様に負極を作製した。得られた負極において、前記メソフェーズピッチ系繊維状炭素粉末はその繊維長さ方向と銅箔の集電体の面となす角度が  $0^\circ$  から  $\pm 45^\circ$  の範囲に 65 体積% 存在していた。このような負極を用いて実施例 1 と同様に前述した図 1 に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

#### 【0056】

##### 比較例 1

平均繊維径  $7 \mu\text{m}$ 、平均繊維長  $10 \mu\text{m}$ 、粒度分布  $1 \sim 30 \mu\text{m}$  の範囲に 90 体積% 以上存在する黒鉛化メソフェーズピッチ系炭素繊維（ $d_{002} = 0.3367 \text{ nm}$ 、 $L_c = 100 \text{ nm}$ 、 $P_{101} / P_{100} = 2.4$ ）の粉末を用い、プレスを 1 回のみ行った以外、実施例 1 と同様に負極を作製した。得られた負極において、前記粉末はその繊維長さ方向と銅箔の集電体の面となす角度が  $0^\circ$  から  $\pm 45^\circ$  の範囲に 30 体積% 存在していた。このような負極を用いて実施例 1 と同様に前述した図 1 に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

#### 【0057】

##### 比較例 2

平均繊維径  $3 \mu\text{m}$ 、平均繊維長  $3 \mu\text{m}$ 、粒度分布  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  の範囲に 90 体積% 以上存在する 3000 で黒鉛化処理した気相成長系炭素繊維（ $d_{002} = 0.3356 \text{ nm}$ 、 $L_c = 100 \text{ nm}$ 、 $L_a = 100 \text{ nm}$ 、 $P_{101} / P_{100} = 2.4$ ）の粉末で繊維断面の結晶子の配向が同軸同管状（オニオン型）であるものを用いた以外、実施例 1 と同様に負極を作製した。得られた負極において、前記粉末はその繊維長さ方向と銅箔の集電体の面となす角度が  $0^\circ$  から  $\pm 45^\circ$  の範囲に 10 体積% 存在していた。このような負極を用いて実施例 1 と同様に前述した図 1 に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

#### 【0058】

##### 比較例 3

実施例 1 のメソフェーズピッチ系繊維状炭素粉末と酸化処理により表面層が除去されたメソフェーズピッチ小球体を 2800 で黒鉛化したカーボン（球状；平均粒径  $5 \mu\text{m}$ 、 $d_{002} = 0.336 \text{ nm}$ 、 $P_{101} / P_{100} = 2$ ）を重量比率で 4 : 6 に混合した炭素質物を用いて実施例 1 と同様に負極を作製した。得られた負極において、メソフェーズピッチ系繊維状炭素粉末はその繊維長さ方向が集電体の面に対して  $0^\circ$  から  $\pm 45^\circ$  の範囲に 20 体積% 存在していた。このような負極を用いて実施例 1 と同様に前述した図 1 に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

#### 【0059】

##### 比較例 4

メソフェーズピッチを原料として長繊維に紡糸、不融化した後、3000 で黒鉛化したメソフェーズピッチ系繊維状炭素の粉末（ $d_{002} = 0.3375 \text{ nm}$ 、 $L_c = 20 \text{ nm}$ 、 $L_a = 40 \text{ nm}$ 、 $P_{101} / P_{100} = 1$ ）で繊維断面の結晶子の配向が一部、同軸同管状（オニオン型）であるものを用いて負極を作製した。得られた負極において、メソフェーズピッチ系繊維状炭素粉末はその繊維長さ方向が集電体の面に対して  $0^\circ$  から  $\pm 45^\circ$  の範囲に 80 体積% 存在していた。このような負極を用いて実施例 1 と同様に前

10

20

30

40

50

述した図 1 に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

【 0 0 6 0 】

比較例 5

人造黒鉛 ( $d_{002} = 0.3355 \text{ nm}$ 、 $L_c > 100 \text{ nm}$ 、 $L_a > 100 \text{ nm}$ 、 $P_{101} / P_{100} = 3.5$ ) の粉末 (ラメラ配向、薄片状、平均粒径  $10 \mu\text{m}$ ) を用いて負極を作製した以外、実施例 1 と同様で前述した図 1 に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

【 0 0 6 1 】

得られた実施例 1 ~ 5 および比較例 1 ~ 5 のリチウム二次電池について、充電電流 1 A で 4.2 V まで 2.5 時間充電し、2.7 V まで 0.5 ~ 3 A の範囲で放電レート特性を比較した。その結果を図 3 に示す。 10

【 0 0 6 2 】

図 3 から明らかのように実施例 1 ~ 5 のリチウム二次電池では、比較例 1 ~ 5 の電池に比べて、高容量でかつ優れたハイレート性能を有することがわかる。

また、1 A の充放電サイクル試験において、実施例 1 ~ 5 の二次電池は 500 サイクルで初容量の 85 ~ 95 % を維持した。これに対し、比較例 1 ~ 5 の二次電池は同様な試験において 500 サイクルで初容量の 40 ~ 70 % までしか維持されなかった。したがって、実施例 1 ~ 5 の二次電池はサイクル特性も格段に向上することがわかる。

【 0 0 6 3 】

なお、前記実施例では円筒形リチウム二次電池に適用した例を説明したが、角形リチウム二次電池にも同様に適用できる。また、前記電池の容器内に収納される電極群は渦巻形に限らず、正極、セパレータおよび負極をこの順序で複数積層した形態にしてもよい。 20

【 0 0 6 4 】

【 発明の効果 】

以上詳述したように、本発明によれば高容量でハイレート性能、サイクル寿命に優れたリチウム二次電池を提供することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明に係わる円筒形リチウム二次電池を示す部分断面図。

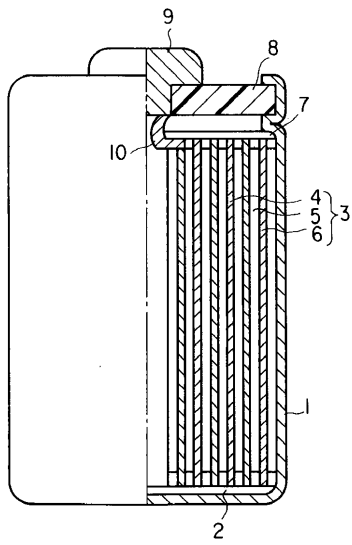
【 図 2 】 本発明に係わる繊維状炭素粉末の断面の微細構造を示す模式図。

【 図 3 】 実施例 1 ~ 5 および比較例 1 ~ 5 のリチウム二次電池における放電電流と放電容量との関係を示す特性図。 30

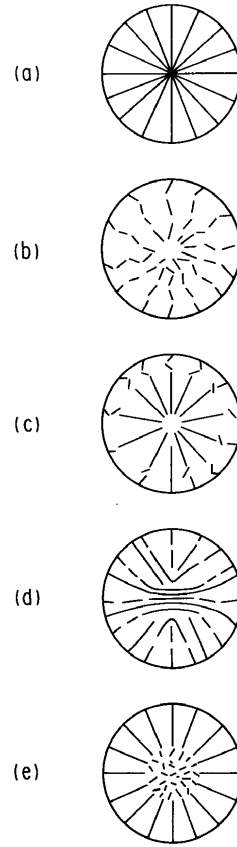
【 符号の説明 】

1 ... 容器、 3 ... 電極群、 4 ... 正極、 6 ... 負極、 8 ... 封口板。

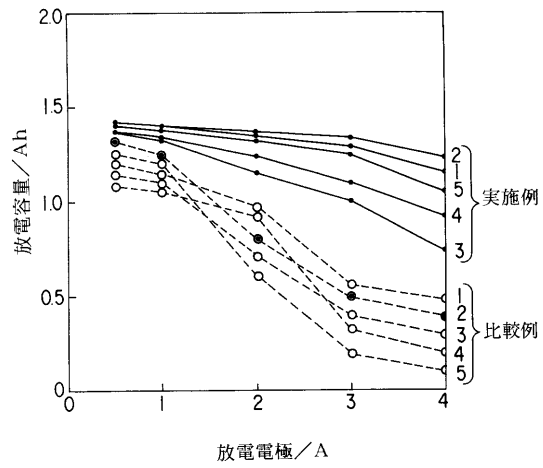
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 阿左美 義明  
東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社内

審査官 天野 斉

(56)参考文献 特開平06-168725(JP,A)  
特開平06-150931(JP,A)  
特開平04-237971(JP,A)  
特開平06-132032(JP,A)  
特開昭64-000645(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

H01M 4/00-04  
H01M 4/36-62  
H01M 10/40