

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4748949号  
(P4748949)

(45) 発行日 平成23年8月17日(2011.8.17)

(24) 登録日 平成23年5月27日(2011.5.27)

(51) Int.Cl.

F 1

HO 1 M 4/587 (2010.01)

HO 1 M 4/58 1 O 3

HO 1 M 4/36 (2006.01)

HO 1 M 4/36 C

HO 1 M 4/133 (2010.01)

HO 1 M 4/36 D

HO 1 M 4/02 1 O 4

請求項の数 4 (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願2004-106876 (P2004-106876)

(22) 出願日

平成16年3月31日 (2004.3.31)

(65) 公開番号

特開2005-294011 (P2005-294011A)

(43) 公開日

平成17年10月20日 (2005.10.20)

審査請求日

平成19年2月28日 (2007.2.28)

(73) 特許権者 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(74) 代理人 100101823

弁理士 大前 要

(72) 発明者 中川 弘

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

審査官 結城 佐織

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

正極と、黒鉛粒子群を活物質として含む負極と、非水電解質と、を有する非水電解質二次電池において、

前記黒鉛粒子群は、表面が非晶質炭素で被覆されていない非被覆黒鉛粒子と、前記非被覆黒鉛粒子の表面が非晶質炭素で被覆された被覆黒鉛粒子と、が混合されてなるものであり、

前記被覆黒鉛粒子及び前記非被覆黒鉛粒子の  $L_c$  値が 1.5 nm 以上であり、

前記被覆黒鉛粒子及び前記非被覆黒鉛粒子の  $d_{002}$  値が 0.338 nm 以下であり、

前記被覆黒鉛粒子及び前記非被覆黒鉛粒子の比表面積が  $2 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上  $5 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下であり、 10

前記被覆黒鉛粒子及び前記非被覆黒鉛粒子の平均粒径が  $1.5 \mu\text{m}$  以上であり、

前記被覆黒鉛粒子及び前記非被覆黒鉛粒子の X 線回折法による 002 面と 110 面とのピーク強度比  $I_{h002} / I_{h110}$  が 2.0 以下である、

ことを特徴とする非水電解質二次電池。

## 【請求項 2】

請求項 1 に記載の非水電解質二次電池において、

前記被覆黒鉛粒子と、前記非被覆黒鉛粒子との質量比が 3 : 7 ~ 7 : 3 である、

ことを特徴とする非水電解質二次電池。

## 【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の非水電解質二次電池において、前記被覆黒鉛粒子 100 質量部中に占める非晶質炭素の質量が、0.1 ~ 1.0 質量部である。

ことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 4】

請求項 1、2 または 3 に記載の非水電解質二次電池において、放電状態の前記負極の活物質充填密度が 1.40 g / m<sup>2</sup> 以上であり、かつ前記負極の X 線回折法による 002 面と 110 面とのピーク強度比  $I_{h002} / I_{h110}$  が 300 以下である。

ことを特徴とする非水電解質二次電池。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、急速充電時の安全性とサイクル特性の向上を目的とした非水電解質二次電池の負極の改良に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話やノートパソコン等の移動情報端末の小型・軽量化が急速に進展しており、その電源としての電池にはさらなる高容量化が要求されている。リチウムイオン二次電池に代表される非水電解質二次電池は、高いエネルギー密度を有し、高容量であるので、上記のような移動情報端末の駆動電源として広く利用されている。

20

【0003】

リチウムイオン二次電池は、リチウムを吸蔵、放出する炭素材料が負極に使用されており、リチウムが金属状態で存在しないため、樹枝状（デンドライト状）リチウムの析出がない。よって、安全性に優れ、かつ電池寿命も長い。特に、天然黒鉛や人造黒鉛等の黒鉛系炭素材料は、リチウムイオンを吸蔵、放出できる量が多いため、高容量化の要求に応え易い。

【0004】

このようなリチウムイオン二次電池に対して、近年では、より一層電池を急速に充電する要望が高まっている。この要望に応えるためには、高い電流値（ハイレート）で充電する必要があるが、黒鉛負極を用いたリチウムイオン二次電池をハイレート充電すると、黒鉛がリチウムイオンの全てを吸蔵することができないため、負極表面にリチウムが析出する。この析出したリチウムは、以後の充放電に寄与しないので、サイクル特性を低下させる。

30

【0005】

ところで、炭素系負極の改良に関する技術としては、下記特許文献 1、2 が挙げられる。

【0006】

【特許文献 1】特開平 5 - 174810 号公報（第 1 - 2 頁）

【特許文献 2】特開 2001 - 297771 号公報（第 1 - 2 頁）

40

【0007】

上記特許文献 1 は、球形、纖維状の人造グラファイト、芳香族炭化水素を CVD 法で被覆するか、ピッチ・フェノール樹脂を表面に被覆・炭化して得られる粒状、多角形の天然グラファイト、球形、粒状、多角形の人造グラファイトからなる多重構造炭素素材、コークスから選ばれた炭素材料を負極として用いる技術である。この技術によると、電池を高容量化、長寿命化できるとされる。

【0008】

上記特許文献 2 は、X 線広角回折法による (002) 面の面間隔 (d<sub>002</sub>) が 0.34 nm 未満である黒鉛系粒子の表面を、面間隔 0.34 nm 以上の非晶質炭素層で被覆した二重構造黒鉛粒子と、黒鉛化メソカーボンマイクロビーズとからなる混合物を負極活物

50

質とし、電池の高容量化、長サイクル寿命化、安全性を向上させる技術である。この技術によると、高容量で、サイクル寿命及び安全性が向上するとされる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、ハイレート充電を行っても負極にリチウムが析出せず、且つサイクル劣化が生じない非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0010】

上記目的の下、発明者らは、ハイレート充電時のリチウムの析出について鋭意研究を行った。その結果、表面が非晶質炭素で被覆された黒鉛を用いることにより、黒鉛と電解液との塗れ性が飛躍的に向上して、負極隅々にまで電解液を浸透させることができ、これにより負極表面でのリチウムの析出を抑制できることを知った。10

【0011】

しかしながら、表面が非晶質炭素で被覆された黒鉛のみを用いた負極は、黒鉛の表面に形成された非晶質炭素の導電性が悪いので、負極の内部抵抗が大きくなり、充放電サイクルによって、電池容量が大きく劣化するという問題が新たに生じるようになった。

【0012】

そこで、発明者らは、サイクル劣化を解消するために更に研究を行った。その結果、表面が非晶質炭素で被覆された黒鉛と、表面が非晶質炭素で被覆されていない黒鉛とを混合して用いることにより、ハイレート充電時のリチウムの析出を抑制でき、且つ負極の内部抵抗が大幅に低下して、サイクル劣化を抑制できることを見いだし、本発明を完成させた。20

【課題を解決するための手段】

【0013】

上記課題を解決するための本発明は、正極と、黒鉛粒子を活物質として含む負極と、非水電解質と、を有する非水電解質二次電池において、前記黒鉛粒子群は、表面が非晶質炭素で被覆されていない非被覆黒鉛粒子と、前記非被覆黒鉛粒子の表面が非晶質炭素で被覆された被覆黒鉛粒子と、が混合されてなるものであり、前記被覆黒鉛粒子及び非被覆黒鉛粒子の  $L_c$  値が  $15\text{ nm}$  以上であり、前記被覆黒鉛粒子及び前記非被覆黒鉛粒子の  $d_{002}$  値が  $0.338\text{ nm}$  以下であり、前記被覆黒鉛粒子及び前記非被覆黒鉛粒子の比表面積が  $2\text{ m}^2/\text{g}$  以上  $5\text{ m}^2/\text{g}$  以下であり、前記被覆黒鉛粒子及び前記非被覆黒鉛粒子の平均粒径が  $15\text{ }\mu\text{m}$  以上であり、前記被覆黒鉛粒子及び前記非被覆黒鉛粒子の X 線回折法による 002 面と 110 面とのピーク強度比  $I_{h002}/I_{h110}$  が 200 以下である、ことを特徴とする。30

【0014】

ここで、被覆黒鉛粒子と、非被覆黒鉛粒子との違いを、以下のように定義する。

【0015】

アルゴンレーザーによるラマン分光測定法を用いて黒鉛粒子の物性を測定した場合、波長  $1580\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収ピークは黒鉛構造に起因するピークであり、波長  $1360\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収ピークは黒鉛構造の乱れから生じるピークである。そして、これらのピーク比 [ $I_{1360}/I_{1580}$ ] は、被覆炭素材料層の結晶化（黒鉛化）の程度を表す指標となる。40

【0016】

ここで、非被覆黒鉛粒子とは、波長  $5145\text{ nm}$  のアルゴンレーザーラマン分光測定における  $1360\text{ cm}^{-1}$  付近のピーク強度 ( $I_{1360}$ ) と  $1580\text{ cm}^{-1}$  付近のピーク強度 ( $I_{1580}$ ) の比 [ $I_{1360}/I_{1580}$ ] が  $0.10$  以下であるものをいう。

【0017】

他方、被覆黒鉛粒子とは、波長  $5145\text{ nm}$  のアルゴンレーザーラマン分光測定における  $1360\text{ cm}^{-1}$  付近のピーク強度 ( $I_{1360}$ ) と  $1580\text{ cm}^{-1}$  付近のピーク強度 ( $I_{1580}$ ) の比 [ $I_{1360}/I_{1580}$ ] が  $0.13$  以上  $0.23$  以下であるものをいう。50

## 【0018】

上記構成において、前記非晶質炭素で被覆された黒鉛粒子と、前記表面が非晶質炭素で被覆されていない黒鉛粒子との質量比が3:7~7:3である構成とすることができる。

## 【0019】

上記構成において、前記被覆黒鉛粒子100質量部中に占める非晶質炭素の質量が、0.1~10質量部である構成とすることができる。

## 【0023】

上記構成において、放電状態の前記負極の活物質充填密度が1.40g/m<sup>3</sup>以上であり、前記負極のX線回折法による002面と110面とのピーク強度比I<sub>h002</sub>/I<sub>h110</sub>が300以下である構成とすることができる。

10

## 【0024】

ここで、放電状態とは、電池組み立て後一回以上充電を行い、その後電圧が2.75V以下となるまで放電した状態のことをいう。

## 【発明の効果】

## 【0025】

本発明によると、負極はその表面が非晶質炭素で被覆された被覆黒鉛粒子と、表面が非晶質炭素で

被覆されていない非被覆黒鉛粒子とを有し、前記黒鉛粒子のLc値が15nm以上であり、前記黒鉛粒子のd<sub>002</sub>値が0.338nm以下であり、前記黒鉛粒子の比表面積が2m<sup>2</sup>/g以上5m<sup>2</sup>/g以下であり、前記黒鉛粒子の平均粒径が15μm以上であり、前記黒鉛粒子のX線回折法による002面と110面とのピーク強度比I<sub>h002</sub>/I<sub>h110</sub>が200以下である。

20

## 【0026】

非晶質炭素は、黒鉛に比べ容量が小さいものの、リチウムイオンの受け入れ性が高く、電解液との塗れ性が高い。よって、この非晶質炭素を黒鉛の表面に被覆することにより、高容量でかつ急速充電を行ってもリチウムが析出しない負極が得られる。

30

## 【0027】

しかし、炭素材料は黒鉛化の程度が高くなるにつれ、導電性に優れる傾向があり、黒鉛化の程度が低い、非晶質炭素で被覆した被覆黒鉛粒子は、非被覆黒鉛粒子に比べ導電性が低くなる。このため、単に被覆黒鉛粒子を用いたのみでは、サイクル特性を低下させることになる。

## 【0028】

ここで、本発明では、被覆黒鉛粒子と非被覆黒鉛粒子とを混合して用いる。よって、被覆黒鉛粒子の優れたリチウムイオンの受け入れ性、電解液との塗れ性と、非被覆黒鉛粒子の優れた導電性とが相乗的に機能して、ハイレート充電特性とサイクル特性とをともに改善し得た非水電解質二次電池が実現する。

40

## 【0029】

また、黒鉛粒子群に占める被覆黒鉛粒子の質量比が過小であると、リチウムイオンの受け入れ性が低下して、十分にリチウムの析出を抑制することができなくなる。他方、黒鉛粒子群に占める被覆黒鉛粒子の質量比が過大であると、負極中の非被覆黒鉛粒子による導電ネットワークが粗となり、ハイレート放電時の放電容量が低下する。したがって、被覆黒鉛粒子と非被覆黒鉛粒子との質量比は、好ましくは3:7~7:3とする。

## 【0030】

また、被覆黒鉛粒子中の非晶質炭素の質量割合が0.1質量%以下であると、非晶質炭素を被覆することによる効果が十分に得られない。他方、10質量%以上であると、表面の非晶質炭素によって被覆黒鉛粒子が硬くなり、負極の高充填密度化が難しくなる。したがって、被覆黒鉛粒子中の非晶質炭素の質量割合は、0.1~10質量部とするのが好ま

50

しい。

【0031】

また、被覆黒鉛粒子の核となる黒鉛粒子が、上記非被覆黒鉛粒子であると、電池の特性を制御しやすくなる。

【0032】

また、被覆黒鉛粒子及び非被覆黒鉛粒子の  $L_c$  値が  $15 \text{ nm}$  未満または被覆黒鉛粒子及び非被覆黒鉛粒子の  $d_{002}$  値が  $0.338 \text{ nm}$  より大きいと、充放電に寄与しない不可逆容量が大きくなるので、サイクル特性が悪くなる。したがって黒鉛粒子の  $L_c$  値は  $15 \text{ nm}$  以上かつ黒鉛粒子の  $d_{002}$  値は  $0.338 \text{ nm}$  以下とする。

【0033】

また、被覆黒鉛粒子及び非被覆黒鉛粒子の比表面積が  $2 \text{ m}^2 / \text{g}$  未満であると、リチウムイオンの受け入れ性が低下してリチウムの析出が生じやすくなり、 $5 \text{ m}^2 / \text{g}$  より大きいと、充放電に寄与しない不可逆容量が大きくなるので、サイクル特性が悪くなる。したがって、被覆黒鉛粒子及び非被覆黒鉛粒子の比表面積は  $2 \sim 5 \text{ m}^2 / \text{g}$  とする。

【0034】

また、被覆黒鉛粒子及び非被覆黒鉛粒子の平均粒径が  $15 \mu\text{m}$  未満であると、負極作製工程で圧縮を行った場合、黒鉛粒子群間の空隙が小さくなるため、電解液が浸透しにくくなる。このように電解液の浸透性が悪い負極を用いると、ハイレート充電時のサイクル特性が低下する。したがって、被覆黒鉛粒子及び非被覆黒鉛粒子の平均粒径は  $15 \mu\text{m}$  以上とする。

【0035】

また、被覆黒鉛粒子及び非被覆黒鉛粒子の X 線回折法による  $002$  面と  $110$  面とのピーク強度比  $I_{h002} / I_{h110}$  は、被覆黒鉛粒子及び非被覆黒鉛粒子の結晶面（層面）の配向状態を示す指標となる値であるが、この値が  $200$  より大きい被覆黒鉛粒子及び非被覆黒鉛粒子を用いて負極板を作製すると、負極作製時の圧延によって被覆黒鉛粒子及び非被覆黒鉛粒子の結晶面が集電体の面方向に配向しやすくなる。黒鉛粒子群の負極集電体の面方向への配向が大きくなると、リチウムイオンの受け入れ性が悪くなるので、ハイレート充電時のサイクル特性が低下する。したがって、ピーク強度比  $I_{h002} / I_{h110}$  は  $200$  以下とする。

【0036】

また、放電状態の負極の活物質充填密度が  $1.40 \text{ g / m}^2$  以上という高充填とすると、負極に充填された黒鉛粒子群の配向状態が、充填前の黒鉛粒子群の配向状態よりも更に大きくなる。

【0037】

ここで、放電状態の負極の X 線回折法による  $002$  面と  $110$  面とのピーク強度比  $I_{h002} / I_{h110}$  が  $300$  より大きいと、この負極における黒鉛粒子群の結晶面が集電体の面方向への過度に配向しているので、リチウムイオンの受け入れ性が悪い。このため、ハイレート充電時のサイクル特性が低下する。したがって、ピーク強度比  $I_{h002} / I_{h110}$  が  $300$  以下であることが好ましい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0038】

本発明を実施するための最良の形態を、実施例を用いて以下に詳細に説明する。本発明は下記実施の形態に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することができる。

【0039】

（実施例 1）

正極の作製

平均粒径  $5 \mu\text{m}$  の  $\text{LiCoO}_2$  粉末と導電剤としての人造黒鉛粉末とを質量比  $9 : 1$  で混合して正極合剤となし、この正極合剤と、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) にポリフッ化ビニリデンを 5 質量 % 溶かした接着剤溶媒とを、固形分の質量比で  $95 : 5$  となるよ

10

20

30

40

50

うに混練して正極活物質スラリーを調整した。

【0040】

上記正極活物質スラリーをドクターブレード法により、正極集電体としてのアルミニウム箔の両面に塗布して乾燥した。この後120～2時間の真空乾燥を行い、次いでこれを充填密度が3.4 g / m<sup>2</sup>となるように圧縮して、正極を作製した。

【0041】

黒鉛の作製

平均粒径5 μmの鱗片状天然黒鉛に、石油ピッチ（軟化点：250）を加熱しながら混合し、不活性ガス（例えば、窒素ガス、アルゴン等）雰囲気中で3000で焼成した。この後、粉碎・分級して、表面が非晶質炭素により被覆されていない黒鉛（非被覆黒鉛）を作製した。後述する物性値測定法による非被覆黒鉛の各物性値は、 $d_{002} = 0.3356 \text{ nm}$ 、 $L_c = 100 \text{ nm}$ 、平均粒径 = 20 μm、比表面積 4.0 m<sup>2</sup> / g、ピーク強度比  $I_{h002} / I_{h110} = 1.52$  であった。また、この非被覆黒鉛粒子について、波長5145のアルゴンレーザーラマン分光法でスペクトルを測定したところ、1360 cm<sup>-1</sup>付近のピーク強度  $I_{1360}$  に対する 1580 cm<sup>-1</sup>付近のピーク強度  $I_{1580}$  の比 [ $I_{1360} / I_{1580}$ ] が 0.08 であった。

【0042】

この後、上記非被覆黒鉛に石油ピッチ（軟化点：250）を加熱しながら混合し、不活性ガス雰囲気で1000で焼成した。この後、粉碎・分級して、表面が非晶質炭素により被覆された黒鉛（被覆黒鉛）を作製した。後述する物性値測定法による被覆黒鉛の各物性値は、 $d_{002} = 0.3356 \text{ nm}$ 、 $L_c = 100 \text{ nm}$ 、平均粒径 = 20 μm、比表面積 3.0 m<sup>2</sup> / g、ピーク強度比  $I_{h002} / I_{h110} = 1.38$  であった。

【0043】

この被覆黒鉛は、被覆前の非被覆黒鉛重量と被覆後の被覆黒鉛重量の質量変化から計算して、被覆黒鉛97質量部に対して3質量部の非晶質炭素が被覆されたものである。また、この被覆黒鉛粒子について、波長5145のアルゴンレーザーラマン分光法でスペクトルを測定したところ、1360 cm<sup>-1</sup>付近のピーク強度  $I_{1360}$  に対する 1580 cm<sup>-1</sup>付近のピーク強度  $I_{1580}$  の比 [ $I_{1360} / I_{1580}$ ] が 0.20 であった。

【0044】

黒鉛粒子の物性値の測定

上記非被覆黒鉛粒子と被覆黒鉛粒子の各物性値を、以下の方法で測定した。

- (1)  $d_{002}$  値は、理学社製X線回折装置「RINT 2100」を用いて測定した。
- (2)  $L_c$  値は、理学社製X線回折装置「RINT 2100」を用いて測定した。
- (3) 平均粒径は、島津製作所製「SALD-2000J」を用いて測定した。
- (4) 比表面積は、島津製作所社製「ASAP 2010」を用いて気体吸着法により測定した。
- (5) X線解析法によるピーク強度比  $I_{h002} / I_{h110}$  は、理学社製X線回折装置「RINT 2100」を用いて測定した。

【0045】

負極の作製

上記非被覆黒鉛（A）と被覆黒鉛（B）とを質量比で7:3の割合で混合し、固形分48%のスチレン-ブタジエン（SBR）のディスパージョンとを水に分散させ、さらに増粘剤としてカルボキシメチルセルロース（CMC）を適量加えて、負極活物質スラリーを作製した。この負極活物質スラリーは乾燥後の固形分質量組成比が、活物質:SBR:CMC = 100:3:2となるように調整した。

【0046】

上記スラリーをドクターブレード法により負極集電体としての銅箔の両面に塗布し、その後乾燥した。次いでこれを充填密度が1.65 g / m<sup>2</sup>となるように圧縮して負極を作製した。

【0047】

10

20

30

40

50

### 電解液の調製

非水溶媒として、エチレンカーボネート（E C）とジエチルカーボネート（D E C）を体積比5:5で混合し、この混合溶媒に電解質として六フッ化リン酸リチウム（L i P F<sub>6</sub>）を1モル/1となるように溶かしたものを電解液とした。

#### 【0048】

上記正極板と負極板とを両者の間にポリプロピレン製微多孔膜からなるセパレータを介在させて巻回して電極体となし、これを円筒型外装缶に収納した後、上記電解液を注液し、その後開口部をカシメ封口することにより、実施例1に係る電池（設計容量1000mA h）を作製した。

#### 【0049】

（実施例2～9、比較例1、2）

下記表1に示すように、非被覆黒鉛（A）と被覆黒鉛（B）との質量比を下記表1に示すように変更したこと以外は、上記実施例1同様にして実施例2～9、比較例1、2に係る電池を作製した。

#### 【0050】

以上で作製した電池を用いて、以下の実験を行った。その結果を下記表1に示す。

#### 【0051】

〔放電容量の測定〕

充電：定電流1I<sub>t</sub>（1000mA）で4.2V、定電圧4.2Vで100mAまで  
放電；定電流1I<sub>t</sub>（1000mA）で2.75Vまで。

#### 【0052】

〔ハイレート充電時の放電容量の測定〕

充電：定電流2I<sub>t</sub>（2000mA）で4.2V、定電圧4.2Vで100mAまで  
放電；定電流1I<sub>t</sub>（1000mA）で2.75Vまで。

#### 【0053】

〔ハイレート充電時のサイクル特性の測定〕

充電：定電流2I<sub>t</sub>（2000mA）で4.2V、定電圧4.2Vで100mAまで  
放電；定電流1I<sub>t</sub>（1000mA）で2.75Vまで。

サイクル特性（%）=50サイクル目放電容量÷1サイクル目放電容量×100

#### 【0054】

#### 【表1】

	混合比 A : B	1I <sub>t</sub> 放電 容量 (mAh)	2I <sub>t</sub> 放電 容量 (mAh)	50サイクル目 放電容量 (mAh)	サイクル特性 (%)
比較例1	10:0	1040	760	620	82
実施例2	9:1	1060	820	670	82
実施例3	8:2	1060	840	700	83
実施例1	7:3	1050	920	760	83
実施例4	6:4	1050	930	780	84
実施例5	5:5	1040	930	790	85
実施例6	4:6	1050	920	780	85
実施例7	3:7	1040	910	760	84
実施例8	2:8	1040	920	700	76
実施例9	1:9	1050	920	670	73
比較例2	0:10	1040	910	610	67

上記表1において、Aは非被覆黒鉛、Bは被覆黒鉛である。

#### 【0055】

上記表1から、非被覆黒鉛のみを用いた比較例1は、2I<sub>t</sub>放電容量が760mAと、被覆黒鉛を含む実施例1～10、比較例2の820～930mAよりも大幅に低いことが

10

20

30

40

50

わかる。

【0056】

このことは次のように考えられる。非被覆黒鉛は被覆黒鉛よりもリチウムイオンの受け入れ性が低い。このため、非被覆黒鉛のみを用いた負極に対して2 I t という大電流(ハイレート)で充電を行うと、リチウムが負極表面に析出する。この析出したリチウムは、以降の放電に寄与しないので、放電容量が低下する。

他方、被覆黒鉛は非被覆黒鉛よりもリチウムイオンの受け入れ性が高いので、2 I t という大電流で充電を行っても、リチウムが負極表面に析出することがない。このため、放電容量が高まる。

【0057】

また、被覆黒鉛のみを用いた比較例2は、2 I t サイクル特性が67%と、非被覆黒鉛を含む実施例1~10、比較例1の73~85%よりも大幅に低いことがわかる。

【0058】

このことは次のように考えられる。被覆黒鉛は非被覆黒鉛よりも導電性が低い。このため、被覆黒鉛のみを用いた負極は、内部抵抗が大きく、サイクル特性を劣化させる。

他方、非被覆黒鉛は導電性が被覆黒鉛よりも高く、負極に非被覆黒鉛からなる導電ネットワークが形成され、サイクル劣化が生じない。

【0059】

また、非被覆黒鉛と被覆黒鉛との質量混合比が3:7~7:3である実施例1、実施例4~7は、2 I t 放電容量が910~920mAで、且つサイクル特性が83~85%と、非被覆黒鉛の配合比が0:10~2:8である比較例1、実施例2、3の2 I t 放電容量(760~840mA)、非被覆黒鉛の配合比が8:2~10:0である比較例2、実施例8、9のサイクル特性(67~73%)よりも優れていることがわかる。

【0060】

このことは次のように考えられる。非被覆黒鉛の混合比が低いと、リチウムイオンの受け入れ性が十分に向上しないため、2 I t という大電流で充電を行うと負極にリチウムが析出する。他方被覆黒鉛の混合比が低いと、負極に形成される被覆黒鉛からなる導電ネットワークが粗であり、サイクル劣化が大きくなる。

【0061】

また、上記条件で充電、放電を行った実施例1に係る電池(電圧が2.75Vになるまで放電した電池:電池電圧3.3V)を分解し、その負極を取り出し、乾燥した後の活物質充填密度は1.51g/m<sup>3</sup>であり、X線回折法によるピーク強度比I<sub>h002</sub>/I<sub>h110</sub>は223であった。

【0062】

〔その他の事項〕

尚、上記実施の形態では円筒型外装缶を使用したが、角型、ラミネート外装体等種々の形態にすることができるることは当然のことである。また、電池内重合により形成される固体高分子電解質電池にも適用することができる。

【0063】

また、上記の実施の形態ではドクターブレードによりスラリーを塗布したが、ダイコーターであってもよい。また、活物質スラリーのかわりに活物質ペーストを用い、ローラコーティング法により塗布することもできる。また、アルミニウム箔のかわりにアルミニウムメッシュ、発泡ニッケルを用いても同様に作製することができる。

【0064】

また、正極活物質としては、リチウム含有遷移金属複合酸化物から選択される一種の化合物、あるいは二種以上の化合物を混合して用いることができ、例えば、コバルト酸リチウム・ニッケル酸リチウム・マンガン酸リチウム・鉄酸リチウム、またはこれらの酸化物に含まれる遷移金属の一部を他の元素で置換した酸化物等が用いることができる。

【0065】

また、非被覆黒鉛、被覆黒鉛ともに、2種以上の黒鉛の混合物であってもよい。

10

20

30

40

50

## 【0066】

また、負極活物質として、黒鉛材料（被覆黒鉛及び非被覆黒鉛）以外に、カーボンブラック・コークス・ガラス状炭素・炭素纖維、またはこれらの焼成体等の炭素材料、あるいはこれらの混合物等を含んでいてもよいが、本発明の効果を十分に得るために全炭素材料100質量部中に占める黒鉛材料の質量が90質量部以上であることが好ましく、95質量部以上であることがさらに好ましい。

## 【0067】

また、被覆する非晶質炭素の材料としては非晶質炭素化が可能な有機物であれば、各種の気相材料、液相材料、固相材料が使用可能であり、被覆方法も上記実施例に限定されるものではない。また、上記実施例では1000で焼成したが、例えば700～1400の範囲で焼成してもよい。

10

## 【0068】

また、負極活物質スラリーに用いる結着剤としては、スチレン・ブタジエン共重合体・メチル（メタ）アクリレート・エチル（メタ）アクリレート・ブチル（メタ）アクリレート・（メタ）アクリロニトリル・ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等のエチレン性不飽和カルボン酸エステル、アクリル酸・メタクリル酸・イタコン酸・フマル酸・マレイイン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸等を、一種または二種以上混合して用いることができる。

## 【0069】

また、負極活物質スラリーに用いる増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸（塩）、酸化スター、リン酸化スター、カゼイン等を単独で、もしくは二種以上混合して使用することができる。しかし、増粘剤は本発明の必須の構成要素ではない。

20

## 【0070】

また、電解質に使用する非水溶媒としては、カーボネート類・ラクトン類・エーテル類、ケトン類・ニトリル類・アミド類・スルホン系化合物・エステル類・芳香族炭化水素等から選択される化合物の一種、あるいは二種以上混合して用いることができる。これらの内でも、カーボネート類・ラクトン類・エーテル類・ケトン類・ニトリル類が好ましく、特にカーボネート類がさらに好ましい。これらの具体例としては、エチレンカーボネート・プロピレンカーボネート・ブチレンカーボネート・ジエチルカーボネート・ジメチルカーボネート・エチルメチルカーボネート・-ブチロラクトン・1,2-ジメトキシエタン・テトラヒドロフラン・アニソール・1,4-ジオキサン・4-メチル-2-ペンタノン・シクロヘキサン・アセトニトリル・プロピオニトリル・ジメチルホルムアミド・スルホラン・蟻酸メチル・蟻酸エチル・酢酸メチル・酢酸エチル・酢酸プロピル・プロピオニ酸エチルなどがあげられる。

30

## 【0071】

また、電解質塩としては、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ・ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ・ $\text{LiC}_2\text{F}_3\text{SO}_3$ ・ $\text{LiPF}_6$ ・ $\text{LiBF}_4$ ・ $\text{LiAsF}_6$ ・ $\text{LiClO}_4$ 等のリチウム塩から選択される化合物の一種単独で、あるいは二種以上混合して使用することができる。また、前記非水溶媒に対する電解質塩の溶解量は0.5～2.0モル/リットルとすることが好ましい。

40

## 【産業上の利用可能性】

## 【0072】

上記の結果から明らかなように、本発明によると、ハイレート充電を行っても負極にリチウムが析出せず、且つサイクル劣化が生じない非水電解質二次電池を提供できるという優れた効果を奏する。よって、産業上の利用可能性は大きい。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2000-138061(JP,A)  
特開2002-289193(JP,A)  
特開2004-055139(JP,A)  
特開2000-164218(JP,A)  
特開平11-054123(JP,A)  
特開平10-214615(JP,A)  
特開平11-354122(JP,A)  
特開平11-045715(JP,A)  
特開平11-283622(JP,A)  
特開2000-226206(JP,A)  
特開2001-185147(JP,A)  
特開平09-213328(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/62