

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号
特開2016-119153
(P2016-119153A)

(43) 公開日 平成28年6月30日 (2016.6.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/587 (2010.01)	HO 1 M 4/587	4 G 1 4 6
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36	D 5 H 0 2 9
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525	5 H 0 5 0
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505	
HO 1 M 10/0525 (2010.01)	HO 1 M 10/0525	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2014-256330 (P2014-256330)	(71) 出願人	507357232 オートモーティブエナジーサプライ株式会社 神奈川県座間市広野台二丁目10番1号
(22) 出願日	平成26年12月18日 (2014.12.18)	(74) 代理人	110000165 グローバル・アイピー東京特許業務法人
		(72) 発明者	須賀 創平 神奈川県座間市広野台二丁目10番1号 オートモーティブエナジーサプライ株式会社 社内
		(72) 発明者	篠原 功一 神奈川県座間市広野台二丁目10番1号 オートモーティブエナジーサプライ株式会社 社内
		最終頁に続く	

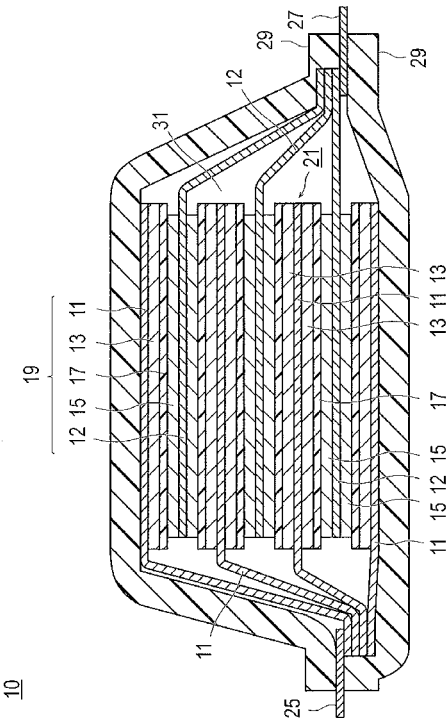
(54) 【発明の名称】 リチウムイオン電池用負極材料

(57) 【要約】

【課題】 電池の出力特性を維持しつつ電池の耐久性を維持することのできる、リチウムイオン電池用負極材料を提供すること。

【解決手段】 メジアン径 (D 5 0) の値が 8 . 0 μ m 以上 1 1 . 0 μ m 以下である黒鉛粒子と、当該黒鉛粒子のメジアン径の値を A μ m、非晶質炭素粒子のメジアン径の値を B μ m としたときに、メジアン径比 A / B が 1 . 1 < (A / B) < 2 . 5 となるような粒径分布を有する非晶質炭素粒子と、を含む、リチウムイオン電池用負極材料。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

黒鉛粒子と非晶質炭素粒子とを含む炭素系負極材料であって、当該黒鉛粒子のメジアン径 (D_{50}) が $8.0 \mu\text{m}$ 以上 $11.0 \mu\text{m}$ 以下であり、当該黒鉛粒子のメジアン径 A (μm) と、当該非晶質炭素粒子のメジアン径 B (μm) との比 A/B の値が $1.1 < (A/B) < 2.5$ となるような粒径分布を有する非晶質炭素粒子を用いることを特徴とする、リチウムイオン電池用負極材料。

【請求項 2】

黒鉛粒子と非晶質炭素粒子とを含む炭素系負極材料であって、当該黒鉛粒子のメジアン径 (D_{50}) が $8.0 \mu\text{m}$ 以上 $11.0 \mu\text{m}$ 以下であり、当該黒鉛粒子の比表面積 a (m^2/g) と、当該非晶質炭素粒子の比表面積 b (m^2/g) との比 a/b の値が $0.25 < (a/b) < 0.75$ となるような比表面積を有する非晶質炭素粒子を用いることを特徴とする、リチウムイオン電池用負極材料。

10

【請求項 3】

前記黒鉛粒子の X 線回折法による第 (002) 面間隔 d_{002} の値が 0.3368 nm 以上 0.3380 nm 以下である、請求項 1 または 2 に記載の負極材料。

【請求項 4】

前記非晶質炭素粒子のメジアン径が $4.5 \mu\text{m}$ 以上 $7.0 \mu\text{m}$ 以下である、請求項 1 または 2 に記載の負極材料。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 の何れか一項に記載の負極材料を負極活物質として用いた負極と、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を正極活物質として用いた正極と、を少なくとも含む、リチウムイオン電池。

20

【請求項 6】

前記リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物のメジアン径 (D_{50}) の値が $4.5 \mu\text{m}$ 以上 $7.5 \mu\text{m}$ 以下であり、比表面積が $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である、請求項 5 に記載のリチウムイオン電池。

【請求項 7】

電池容量に対する黒鉛粒子のメジアン径の比が $1.3 \sim 2.5 \mu\text{m}/\text{Ah}$ であり、電池容量に対する黒鉛粒子の比表面積の比が $0.35 \sim 0.75$ であり、電池容量に対する非晶質炭素粒子のメジアン径の比が $0.7 \sim 1.6 \mu\text{m}/\text{Ah}$ であり、電池容量に対する非晶質炭素粒子の比表面積の比が $0.75 \sim 1.70$ である、請求項 5 または 6 に記載のリチウムイオン電池。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質電池用混合電極材料、特にリチウムイオン電池用負極材料に関する。

【背景技術】

【0002】

非水電解質電池は、ハイブリッド自動車や電気自動車等を含む自動車用電池として実用化されている。このような車載電源用電池としてリチウムイオン二次電池を使用する場合に、エネルギー密度が高く、かつ入出力特性に優れ、寿命の長い電池を提供することが求められている。特に自動車の発進時の加速性能を向上させるために高出力化を図ることが重要である。

40

【0003】

リチウムイオン電池用負極材料として、炭素材料が使われている。リチウムイオン電池の出力特性を向上させるために、黒鉛と非晶質炭素 (アモルファスカーボン) とを所定の割合で混合した材料が用いられる (特許文献 1)。特許文献 1 には、黒鉛材料が非晶質炭素材料と比べて電池電圧を高く維持でき放電末期における出力低下が小さいことから、黒

50

鉛材料と非晶質炭素材料とを混合した材料を用いると、電池の出力特性を向上させることができる旨が開示されている。そして、混合負極材料に用いることができる黒鉛材料と非晶質炭素材料の特性の例がそれぞれ開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平2011-54371号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

10

しかしながら、電池の出力特性を向上させるために混合負極材料を用いると、混合された黒鉛と非水電解液とが反応して電解液が消費されることがあり、電池のサイクル特性が低下するおそれがあった。そこで本発明は、電池の出力特性を維持しつつ電池のサイクル特性を維持することのできる、リチウムイオン電池用負極材料を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の一の態様は、黒鉛粒子と非晶質炭素粒子とを含む炭素系負極材料であって、当該黒鉛粒子のメジアン径(D50)が $8.0\mu\text{m}$ 以上 $11.0\mu\text{m}$ 以下であり、当該黒鉛粒子のメジアン径A(μm)と、当該非晶質炭素粒子のメジアン径B(μm)との比A/Bの値が $1.1 < (A/B) < 2.5$ となるような粒径分布を有する非晶質炭素粒子を用いることを特徴とする、リチウムイオン電池用負極材料である。本発明の一の態様は、メジアン径(D50)の値が $8.0\mu\text{m}$ 以上 $11.0\mu\text{m}$ 以下である黒鉛粒子と、該黒鉛粒子のメジアン径の値をA μm 、非晶質炭素粒子のメジアン径の値をB μm としたときに、メジアン径比A/Bが $1.1 < (A/B) < 2.5$ となるような粒径分布を有する非晶質炭素粒子と、を含む、リチウムイオン電池用負極材料である。

20

【0007】

本態様に用いる黒鉛は、六方晶系六角板状結晶の炭素材料であり、石墨、グラファイト等と称されることがある。黒鉛は粒子の形状をしていることが好ましく、そのメジアン径(D50)の値が $8.0\mu\text{m}$ 以上 $11.0\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

30

【0008】

本態様に用いる非晶質炭素は、部分的に黒鉛に類似するような構造を有していてもよい、微結晶がランダムにネットワークした構造をとった、全体として非晶質である炭素材料のことを意味する。非晶質炭素として、カーボンブラック、コークス、活性炭、カーボンファイバー、ハードカーボン、ソフトカーボン、メソポーラスカーボン等が挙げられる。本発明に用いる非晶質炭素は粒子の形状をしていることが好ましい。前記の黒鉛粒子のメジアン径の値をAとし、非晶質炭素粒子のメジアン径の値をBとしたときに、そのメジアン径の比A/Bの値が $1.1 < (A/B) < 2.5$ となるような粒径分布を有する非晶質炭素粒子を用いることが好ましい。

【発明の効果】

40

【0009】

本発明のリチウムイオン電池用負極材料は、特定の黒鉛粒子と非晶質炭素粒子とを用いて、それらの粒径比を所定の範囲に制御することにより、電極比表面積を小さくすることができる。これにより電極と非水電解液との反応を抑制することができるため、電池の出力特性を確保しつつ、電池のサイクル特性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】図1は、本発明の一の実施形態のリチウムイオン電池を表す模式断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

50

本発明のリチウムイオン電池用負極材料は、黒鉛粒子と非晶質炭素粒子とを含み、当該黒鉛粒子のメジアン径 (D_{50}) が $8.0 \mu\text{m}$ 以上 $11.0 \mu\text{m}$ 以下であり、当該黒鉛粒子のメジアン径 $A (\mu\text{m})$ と、当該非晶質炭素粒子のメジアン径 $B (\mu\text{m})$ との比 A/B の値が $1.1 < (A/B) < 2.5$ となるような粒径分布を有する非晶質炭素粒子を用いることを特徴とする。すなわち本発明は、メジアン径 (D_{50}) の値が $8.0 \mu\text{m}$ 以上 $11.0 \mu\text{m}$ 以下である黒鉛粒子と、該黒鉛粒子のメジアン径の値を $A \mu\text{m}$ 、非晶質炭素粒子のメジアン径の値を $B \mu\text{m}$ としたときに、メジアン径比 A/B が $1.1 < (A/B) < 2.5$ となるような粒径分布を有する非晶質炭素粒子と、を含む、リチウムイオン電池用負極材料に係る。本実施の形態において用いる黒鉛粒子の X 線回折法による第 (002) 面面間隔 d_{002} の値は、 0.3368 nm 以上 0.3380 nm 以下であることが特に好ましい。黒鉛粒子の X 線回折法による第 (002) 面面間隔 d_{002} の値を 0.3368 nm 以上とすると、非水電解液の一成分であるプロピレンカーボネートとの反応性が小さくなるため、電池の充放電効率を向上させることができる。

10

20

30

40

50

【0012】

また、非晶質炭素粒子のメジアン径は $4.5 \mu\text{m}$ 以上 $7.0 \mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。黒鉛粒子、および非晶質炭素粒子とも、電池の充放電サイクル中に膨張と収縮を繰り返すが、黒鉛粒子や非晶質炭素粒子の膨張により、負極電極層に応力が生じることがあり、生じた応力が電極層に不利な影響を及ぼしうる。一方、非晶質炭素粒子は、黒鉛粒子よりも膨張しにくい物質であることが知られている。そこで、用いる黒鉛粒子の粒径よりも相対的に小さい粒径を有する非晶質炭素粒子を用いることによって、黒鉛粒子の膨張により生じうる電極層の応力を緩和することが可能となる。

【0013】

なお、黒鉛粒子と非晶質炭素粒子とは、通常の方法で混合することができる。たとえば、これらの粒子を所定の重量比で量取り、ボールミル、ミキサー等に代表される機械的混合手段を用いて混合することができる。黒鉛粒子と非晶質炭素粒子との混合比は、重量比で $95/5 \sim 70/30$ の範囲であることが好ましい。非晶質炭素粒子の混合比が少なすぎると、電池の出力特性の向上がさほど期待できず、また非晶質炭素粒子の混合比が多すぎると、電池の残容量 (State of Charge、以下「SOC」と称する。) が少ない時に電池電圧が低下し、電池エネルギー低下時の電池出力が低下する、という不都合が生じうる。したがって黒鉛粒子と非晶質炭素粒子との混合比は、重量比で $80/20$ 程度とすることが特に好ましい。

【0014】

続いて本発明の他の実施の形態を説明する。本実施の形態は、黒鉛粒子と非晶質炭素粒子とを含む炭素系負極材料であって、当該黒鉛粒子のメジアン径 (D_{50}) が $8.0 \mu\text{m}$ 以上 $11.0 \mu\text{m}$ 以下であり、当該黒鉛粒子の比表面積 $a (\text{m}^2/\text{g})$ と、当該非晶質炭素粒子の比表面積 $b (\text{m}^2/\text{g})$ との比 a/b の値が $0.25 < (a/b) < 0.75$ となるような比表面積を有する非晶質炭素粒子を用いることを特徴とする、リチウムイオン電池用負極材料である。すなわち本実施の形態は、メジアン径 (D_{50}) の値が $8.0 \mu\text{m}$ 以上 $11.0 \mu\text{m}$ 以下である黒鉛粒子と、当該黒鉛粒子の比表面積を $a (\text{m}^2/\text{g})$ 、非晶質炭素粒子の比表面積を $b (\text{m}^2/\text{g})$ としたときに、比表面積比 a/b が $0.25 < (a/b) < 0.75$ となるような比表面積を有する非晶質炭素粒子と、を含む、リチウムイオン電池用負極材料に係る。本実施の形態に用いる黒鉛は粒子の形状をしていることが好ましく、その粒径分布におけるメジアン径 (D_{50}) の値が $8.0 \mu\text{m}$ 以上 $11.0 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。また、黒鉛粒子の X 線回折法による第 (002) 面面間隔 d_{002} の値は、 0.3368 nm 以上 0.3380 nm 以下であることが特に好ましい。黒鉛粒子の X 線回折法による第 (002) 面面間隔 d_{002} の値を 0.3368 nm 以上とすると、非水電解液の一成分であるプロピレンカーボネートとの反応性が小さくなるため、電池の充放電効率を向上させることができる。

【0015】

本実施の形態に用いる非晶質炭素は粒子の形状をしていることが好ましい。前記の黒鉛

粒子の比表面積を a とし、非晶質炭素粒子の比表面積を b としたときに、その比表面積比 a/b の値が $0.25 < (a/b) < 0.75$ となるような比表面積を有する非晶質炭素粒子を用いることが好ましい。ここで比表面積とは BET 法により測定した、BET 比表面積のことである。物体が粒子である場合は、一般的には比表面積が大きいほど粒子が細かいことを意味する。さらに本実施の形態に用いる非晶質炭素粒子のメジアン径は $4.5 \mu\text{m}$ 以上 $7.0 \mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。用いる黒鉛粒子の粒径よりも相対的に小さい粒径を有する非晶質炭素粒子を用いることによって、黒鉛粒子の膨張により生じる電極層の応力を緩和するためである。

【0016】

本実施の形態においても、黒鉛粒子と非晶質炭素粒子とは、通常の方法、たとえばボールミル、ミキサー等に代表される機械的混合手段を用いて混合することができる。黒鉛粒子と非晶質炭素粒子との混合比は、重量比で $95/5 \sim 70/30$ の範囲であることが好ましく、特に $80/20$ であることが好ましい。

【0017】

本実施の形態に係るリチウムイオン電池用負極材料は、特定の黒鉛粒子と非晶質炭素粒子とを用いて、それらの比表面積比を所定の範囲に制御することにより、電池の出力特性を確保しつつ電極比表面積を小さくすることができる。これにより電極と非水電解液との反応を抑制することができるため、電池サイクル特性を向上させることができる。

【0018】

続いて本発明の他の実施の形態を説明する。本発明は、上記の第一または第二の実施形態に係る負極材料を負極活物質として用いた負極と、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を正極活物質として用いた正極と、を少なくとも含む、リチウムイオン電池に係る。本実施の形態で用いる正極活物質は、リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物である。リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物とは、一般式 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{(1-y-z-w)}\text{A}_w\text{O}_2$ で表され、層状結晶構造を有する複合酸化物である。ここで、一般式中の x は $0 < x < 1.2$ であり、 y および z は $y + z < 1$ を満たす正の数である。マンガンの割合が大きくなると単一相の複合酸化物が合成されにくくなるため、 $z = 0.4$ とすることが望ましい。また、コバルトの割合が大きくなると高コストとなり容量も減少するため、 $1 - y - z < y$ 、 $1 - y - z < z$ とすることが望ましい。高容量の電池を得るためには、 $y > z$ 、 $y > 1 - y - z$ とすることが特に好ましい。また、一般式に含まれる A は、複合酸化物結晶における Ni 、 Mn 、 Co の一部を Li 、 Al 、 Cr 、 Mg 、 Ti 、 B 、 F 、 W の少なくとも 1 種の元素で置換またはドーブしてもよいことを示しており、 $0 < w < 0.01$ である。すなわち、置換またはドーブする元素 A の割合は 1 モル%未満である。本実施の形態で用いるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の粒径分布におけるメジアン径 (D_{50}) の値は $4.5 \mu\text{m}$ 以上 $7.5 \mu\text{m}$ 以下であり、比表面積は $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を正極活物質として用いると、電池の平均動作電圧範囲における上限電圧と下限電圧とのバランスが良くなり、電池の入出力性能が向上する。

【0019】

なお、本実施の形態において、電池容量に対する黒鉛粒子のメジアン径の比は $1.3 \sim 2.5 \mu\text{m}/\text{Ah}$ であり、電池容量に対する黒鉛粒子の比表面積の比は $0.35 \sim 0.75$ であり、電池容量に対する非晶質炭素粒子のメジアン径の比は $0.7 \sim 1.6 \mu\text{m}/\text{Ah}$ であり、電池容量に対する非晶質炭素粒子の比表面積の比は $0.75 \sim 1.70$ であることが特に好ましい。このような黒鉛粒子および非晶質炭素粒子の組み合わせを用いることにより、電池の内部抵抗を低くすることが可能となるので、電池の用途をより拡大することができる。

【0020】

これらの負極活物質や正極活物質は、金属箔等の集電体上に塗布または圧延して乾燥させることにより、負極ならびに正極を形成することができる。この際、結着剤、導電助剤、増粘剤、分散剤、安定剤等の、電極形成のために一般的に用いられる添加剤を適宜使用

10

20

30

40

50

して、適切な負極ならびに正極を形成することができる。

【0021】

本実施の形態のリチウムイオン電池においては、非水電解液を用いることができる。非水電解液は、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等の環状カーボネート、およびジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネートから選ばれる1種またはそれ以上の有機溶媒の混合溶媒に、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、ホウフッ化リチウム (LiBF_4)、過塩素酸リチウム (LiClO_4) 等のリチウム塩を溶解させたものを用いることができる。

【0022】

本実施の形態のリチウムイオン電池においては、負極と正極とを隔離して負極・正極間のリチウムイオンの伝導性を確保するためのセパレータを用いることができる。セパレータとしてポリオレフィン類の多孔性膜や微孔性膜を用いることができる。

【0023】

本実施の形態にかかるリチウムイオン電池の構成例を、図面を用いて説明する。図1はリチウムイオン電池の断面図の一例を表す。リチウムイオン電池10は、主な構成要素として、負極集電体11、負極活物質層13、セパレータ17、正極集電体12、正極活物質層15を含む。図1では、負極集電体11の両面に負極活物質層13が設けられ、正極集電体12の両面に正極活物質層15が設けられているが、各々の集電体の片面上のみに活物質層を形成することもできる。負極集電体11、正極集電体12、負極活物質層13、正極活物質層15、及びセパレータ17が一つの電池の構成単位である(図中、単電池19)。このような単電池19を、セパレータ17を介して複数積層する。各負極集電体11から延びる延出部を負極リード25上に一括して接合し、各正極集電体12から延びる延出部を正極リード27上に一括して接合してある。複数の単電池を積層してできた電池は、負極リード25および正極リード27を外側に引き出す形で、外装体29により包装される。外装体29の内部には電解液31が注入されている。

【実施例】

【0024】

< 負極の作製 >

負極活物質として、表1に示したメジアン径および比表面積を有する各黒鉛粉末と、各非晶質性炭素粉末とを80:20(重量比)で混合したものを用いた。混合材料と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンと、導電助剤としてカーボンブラック粉末とを、固形分質量比で92:6:2の割合でN-メチル-2-ピロリドン(以下、「NMP」と称する。)中に添加して攪拌し、これらの材料をNMP中に均一に分散させてスラリーを作製した。得られたスラリーを、負極集電体となる厚み8 μm の銅箔上に塗布した。次いで、125℃にて10分間、スラリーを加熱し、NMPを蒸発させることにより負極活物質層を形成した。更に、負極活物質層をプレスすることによって、負極集電体の片面上に負極活物質層を塗布した負極を作製した。

【0025】

< 正極の作製 >

正極活物質としてリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン酸リチウム (NCM433 、すなわちニッケル:コバルト:マンガン=4:3:3、リチウム:ニッケル=1:0.4、メジアン径5.0 μm 、比表面積0.9 m^2/g)と、バインダー樹脂としてポリフッ化ビニリデンと、導電助剤としてカーボンブラック粉末とを、固形分質量比で88:8:4の割合で、溶媒であるNMPに添加した。さらに、この混合物に有機系水分捕捉剤として無水シュウ酸(分子量90)を、上記混合物からNMPを除いた固形分100質量部に対して0.03質量部添加した上で攪拌することで、これらの材料を均一に分散させてスラリーを作製した。得られたスラリーを、正極集電体となる厚み15 μm のアルミニウム箔上に塗布した。次いで、125℃にて10分間、スラリーを加熱し、NMPを蒸発させることにより正極活物質層を形成した。さらに、正極活物質層をプレスすることによって、正極集電体の片面上に正極活物質層を塗布した正極を作製した。

【0026】

<リチウムイオン二次電池の作製>

上記のように作製した各負極と正極を、各々切り出した。このうち、端子を接続するための未塗布部にアルミニウム製の正極端子を超音波溶接した。同様に、正極端子と同サイズのニッケル製の負極端子を負極における未塗布部に超音波溶接した。ポリプロピレンからなるセパレータ（の両面に上記負極と正極とを活物質層がセパレータを隔てて重なるように配置して電極積層体を得た。2枚のアルミニウムラミネートフィルムの長辺の一方を除いて三辺を熱融着により接着して袋状のラミネート外装体を作製した。ラミネート外装体に上記電極積層体を挿入した。下記非水電解液を注液して真空含浸させた後、減圧下にて開口部を熱融着により封止することによって、積層型リチウムイオン電池を得た。この積層型リチウムイオン電池について高温エージングを数回行い、電池容量5Ahの積層型リチウムイオン電池を得た。

10

【0027】

なお非水電解液として、プロピレンカーボネート（以下、「PC」と称する。）とエチレンカーボネート（以下、「EC」と称する。）とジエチルカーボネート（以下、「DEC」と称する。）とをPC:EC:DEC=5:25:70（体積比）の割合で混合した非水溶媒に、電解質塩としての六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）を濃度が0.9mol/Lとなるように溶解させたものに対して、添加剤として鎖状ジスルホン酸エステル（メチレンメタンジスルホン酸エステル（MMDS）とビニレンカーボネートとをそれぞれ濃度が1重量%となるように溶解させたものを用いた。

20

【0028】

<リチウムイオン電池の初期性能の測定>

上記のように作製した積層型リチウムイオン電池について、1サイクル充放電した。充放電条件は、温度25℃、充電終止電圧4.2VまでのCCCV充電（2時間）および放電終止電圧3.0Vまでの放電であった。このような充放電サイクルから充電容量および放電容量を求め、これらの比を初回充放電効率とした。一方、SOC50%の電池を用意し、充放電装置を用いて10Aで5秒間定電流放電して、電池抵抗を測定した。表には、実施例1の初期電池抵抗の値を100%とし、これと各実施例で測定された初期抵抗との比較をパーセントで表した値を示している。

30

【0029】

<リチウムイオン電池の充放電効率の測定>

上記のように作製した積層型リチウムイオン電池について、充電レート0.2CのCCCV充電にて充電終止電圧4.2Vまで充電し、次いで放電レート0.2Cで放電終止電圧3.0Vまで放電した。（なお、初期電池のSOC0%の状態からSOC100%の状態となるのに1時間かかるような重電電流を1C電流とし、初期電池のSOC100%の状態からSOC0%の状態となるのに1時間かかるような放電電流を1C電流とした。以下同様である。）上記の条件下で充放電して求めた充電容量と放電容量との比を充放電効率とした。

【0030】

<サイクル特性試験>

上記のように作製した積層型リチウムイオン電池について、電池電圧が4.2Vと3Vとの間で、1C電流での充放電を55℃環境下で1ヶ月間繰り返した。これによる容量維持率を、（1ヶ月間サイクル後の電池容量）/（初期電池容量）なる計算式で計算した。また抵抗増加率を、（1ヶ月間サイクル後の抵抗値）/（初期抵抗値）なる計算式で計算した。

40

【0031】

（実施例1～実施例8）

種々のメジアン径ならびに比表面積を有する黒鉛粒子と、種々のメジアン径ならびに比表面積を有する非晶質炭素粒子とを混合して負極活物質を上記の通り作製した。これらの負極活物質を用いて負極を作製し、上記の通り作製した正極と各々組み合わせて積層型リ

50

チウムイオン電池を作製した。作製した積層型リチウムイオン電池の特性評価を表 1 に示す。

【 0 0 3 2 】

【 表 1 】

表 1：黒鉛と非晶質炭素の性状と電池特性評価

	黒鉛			非晶質炭素		比率				初期特性評価		耐久性評価	
	D50 粒径 (A) (μm)	比表面積 (a) (m^2/g)	D ₀₀₂	D50粒径 (B) (μm)	比表面積 (b) (m^2/g)	A/B	a/b	A/電池 容量	a/電池 容量	B/電池 容量	b/電池 容量	電池容量 維持率 (%)	電池抵抗 増加率 (%)
実施例 1	11	2	0.3370	4.5	7	2.44	0.29	2.20	0.40	0.90	1.40	85	115
実施例 2	9.5	2.5	0.3368	5.5	5.5	1.73	0.45	1.90	0.50	1.10	1.10	88	112
実施例 3	8	3	0.3368	7	4	1.14	0.75	1.60	0.60	1.401	0.80	87	113
実施例 4	11	2	0.3374	4	8	2.75	0.25	2.20	0.40	0.80	1.60	81	124
実施例 5	11	2	0.3370	4.5	9.5	2.44	0.21	2.20	0.40	0.90	1.90	80	123
実施例 6	11	2	0.3370	9	3.6	1.22	0.56	2.20	0.40	1.80	0.72	85	118
実施例 7	5.6	4.1	0.3380	4.5	9.5	1.24	0.43	1.12	0.82	0.90	1.90	82	118
比較例 1	11	2	0.3370	11	2	1.00	1.00	2.20	0.40	2.20	0.40	75	127
比較例 2	7	3.5	0.3368	7	4	1.00	0.88	1.40	0.70	1.40	0.80	78	125
比較例 3	14	1.6	0.3380	4	8	3.50	0.20	2.80	0.32	0.80	1.60	83	120
比較例 4	11	2	0.3368	3.2	10.1	3.44	0.20	2.20	0.40	0.64	2.02	79	120
比較例 5	11	2	0.3363	3.2	10.1	3.44	0.20	2.20	0.40	0.64	2.02	70	130

10

20

30

40

50

【 0 0 3 3 】

本発明の負極材料を用いたリチウムイオン電池は、初期特性ならびに耐久性に優れている。特に、1ヶ月間のサイクル試験後の容量維持率は、本発明の負極材料を用いた場合は

90%を超える。黒鉛粒子と非晶質炭素粒子の粒径比 A/B の値が本発明の第一の実施の形態に規定する範囲を満たし、比表面積比 a/b の値が本発明の第二の実施の形態に規定する範囲を満たす場合（実施例1、2、6および7）は、特に容量維持率が大きく、抵抗増加率が小さい。このような結果が得られる理由を以下に考察する。負極活物質として用いる炭素材料には、リチウムイオン電池の充放電時にリチウムイオンが挿入または脱着する。この際、炭素材料は膨張/収縮するが、膨張の度合いは非晶質炭素よりも黒鉛の方が大きいことが知られている。炭素材料の膨張/収縮が大きいと、負極活物質層に応力が生じ、生じた応力が電極層に不利な影響を及ぼしうる。黒鉛と非晶質炭素とを混合して負極材料として用いる際に、これらの粒子径または比表面積のバランスを適切にすることによって、充放電時の応力歪みの発生を極小にすることができると考えられる。本発明は、黒鉛と非晶質炭素混合炭素材料において、黒鉛粒子と非晶質炭素粒子の粒径および比表面積のバランスを適切な範囲にすることができたものと云える。本発明の負極材料は、充放電時の応力歪みを低減することができるため、負極活物質層の崩壊を抑制することが可能となり、電池の耐久特性が向上することができると考えられる。

10

【0034】

以上、本発明の実施例について説明したが、上記実施例は本発明の実施形態の一例を示したに過ぎず、本発明の技術的範囲の実施形態の具体的構成に限定する趣旨ではない。

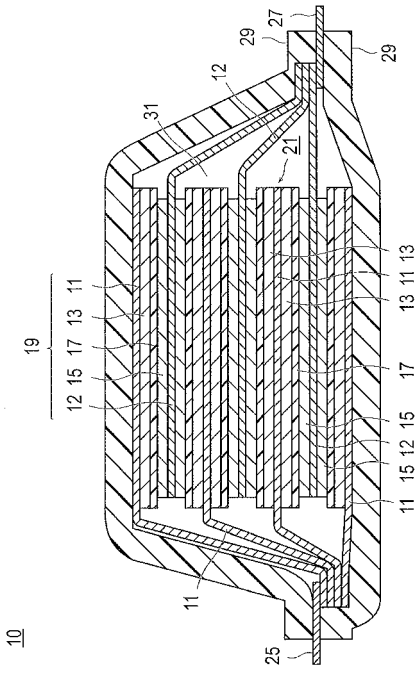
【符号の説明】

【0035】

- 10 リチウムイオン電池
- 11 負極集電体
- 12 正極集電体
- 13 負極活物質層
- 15 正極活物質層
- 17 セパレータ
- 25 負極リード
- 27 正極リード
- 29 外装体
- 31 電解液

20

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
C 0 1 B 31/02 (2006.01)		C 0 1 B 31/02		1 0 1 B
C 0 1 B 31/04 (2006.01)		C 0 1 B 31/04		1 0 1 B

(72)発明者 小原 健児
神奈川県座間市広野台二丁目 1 0 番 1 号 オートモーティブエナジーサプライ株式会社内

(72)発明者 堀内 俊宏
神奈川県座間市広野台二丁目 1 0 番 1 号 オートモーティブエナジーサプライ株式会社内

(72)発明者 青柳 成則
神奈川県座間市広野台二丁目 1 0 番 1 号 オートモーティブエナジーサプライ株式会社内

(72)発明者 西山 淳子
神奈川県座間市広野台二丁目 1 0 番 1 号 オートモーティブエナジーサプライ株式会社内

F ターム(参考) 4G146 AA01 AA02 AB01 AC02A AC02B AC07A AC07B AC17A AD23 BA01
BA02 BA03 BA13 BC01 CB11 CB17
5H029 AJ02 AJ05 AK03 AL06 AL07 AL18 AM03 AM05 AM07 DJ16
DJ17 DJ18 HJ05 HJ07 HJ13 HJ19
5H050 AA02 AA07 BA17 CA08 CA09 CB07 CB08 CB29 EA10 EA24
FA17 FA19 FA20 HA05 HA07 HA13 HA19