

(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2007-287622

(P2007-287622A)

(43) 公開日 平成19年11月1日(2007.11.1)

(51) Int. Cl.		F I			テーマコード (参考)
HO 1 M 4/02 (2006.01)		HO 1 M 4/02		D	5HO 1 1
HO 1 M 10/40 (2006.01)		HO 1 M 10/40		Z	5HO 2 9
HO 1 M 4/58 (2006.01)		HO 1 M 4/58			5HO 5 0
HO 1 M 2/02 (2006.01)		HO 1 M 2/02		K	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2006-116733 (P2006-116733)	(71) 出願人	000134257
(22) 出願日	平成18年4月20日 (2006.4.20)		NECトーキン株式会社
			宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号
		(72) 発明者	坂内 裕
			宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号
			NECトーキン株式会社内
		(72) 発明者	沼田 達治
			宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号
			NECトーキン株式会社内
		(72) 発明者	笠原 電一
			宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号
			NECトーキン株式会社内
		Fターム(参考)	5H011 AA03 CC06 CC10 DD03 DD13 DD15
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】 負極中の活物質比率を高め、電池容量を向上させたリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】 負極が、非晶質炭素材料を負極活物質として用い、かつ前記非晶質炭素材料が、レーザー回折散乱法により測定した平均粒子径が7 μm以上、20 μm以下かつ、レーザー回折散乱法により測定した粒度分布において粒子径3 μm以下の割合が1%以上、10%以下であり、かつ導電性付与剤を含まないことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と、負極と、電解質が溶解された非プロトン性溶媒を含む電解液とを備えたリチウムイオン二次電池において、前記負極に、非晶質炭素材料を負極活物質として用い、かつ前記非晶質炭素材料は、レーザー回折散乱法により測定した平均粒子径が $7\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、レーザー回折散乱法により測定した粒度分布において粒子径 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下の割合が 1 % 以上、10 % 以下であって、かつ導電性付与剤を含まないことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項 2】

前記非晶質炭素材料が、温度 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、湿度 90 % の環境下における 50 時間後の重量変化が 3 重量 % 以下であることを特徴とする請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。 10

【請求項 3】

請求項 1 または 2 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池が、フィルム外装体に封入されていることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池に関し、特に容量低下を防止した負極材料を用いたリチウムイオン二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

正極にリチウム含有複合酸化物を用い、負極に炭素材料またはリチウム金属を用いた非水電解液リチウムイオン二次電池、またはリチウム二次電池は、高いエネルギー密度を実現できることから携帯電話、ノートパソコン用などの電源として、さらには、高い入出力特性を実現できることからハイブリッド自動車用の電源として注目されている。

【0003】

このリチウムイオン二次電池においては、一般的に負極には、炭素を主体とする負極活物質と活物質層内の導電性確保のための導電性付与剤、および粒子間の密着性確保のための結着剤とを混合してなる負極活物質層が用いられている。

【0004】

例えば、特許文献 1 には、低黒鉛化炭素（非晶質部分と結晶性部分とを有する炭素質材料）と微細カーボン粒子、および／または微細繊維状黒鉛とを混合してなる負極が提示されている。これにより、充放電容量の損失を低減し、かつ充放電サイクル特性が向上するとされている。

【0005】

特許文献 2 には、低結晶性炭素材料と低結晶性炭素材料よりも導電性の高い導電剤を 2－6 質量 % 混合してなる負極が提示されている。これらにより、電池内部抵抗の増大を抑制し、かつ出力特性が優れるとされている。しかしながら、特許文献 1、及び特許文献 2 に記載の技術では、導電性付与剤を用いることにより、負極中の活物質比率が低下し、負極容量は低下する。 40

【0006】

特許文献 3 には、面間隔が $0.335 - 0.410\text{ nm}$ である炭素材料と気相成長炭素繊維 5－30 % とを混合してなる負極が提示されている。これらにより、電極反応が円滑化され、充放電サイクル特性などが向上するとされている。

【0007】

しかしながら、活物質兼導電剤として作用すると記載されている気相成長炭素繊維は、〔002〕面の面間隔が $0.336 - 0.337\text{ nm}$ と黒鉛化の度合いが高く、実質的に炭素材量と黒鉛の混合であり、負極容量の低下は抑制されるが、導電性確保のための混合比率が 5－30 % と多く、黒鉛と電解液との反応による電解液の分解等、電池特性の劣化を招く副作用が助長される恐れがある。 50

【0008】

【特許文献1】特許第3239302号公報

【特許文献2】特開2002-231316号公報

【特許文献3】特開2002-334693号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

従来技術、特に非晶質炭素材料を負極活物質として用いた場合、黒鉛系炭素材料と比較して導電性が低いために、非晶質炭素材料と導電性カーボンプラック、またはコークス系人造黒鉛などの導電性付与剤を混合し、負極活物質層内の導電性を確保しているが、導電性付与剤の混合による負極容量の低下は否めない。 10

【0010】

本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、負極活物質として非晶質炭素材料を用い、負極中に導電性付与剤を含まない構成とすることにより、負極の容量低下を防止したリチウムイオン二次電池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】

【0011】

上記課題を解決するため、本発明は以下の構成を有する。すなわち、本発明のリチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、電解質が溶解された非プロトン性溶媒を含む電解液とを備えたりチウムイオン二次電池において、前記負極が、非晶質炭素材料を負極活物質として用い、かつ前記非晶質炭素材料が、(A)レーザー回折散乱法により測定した平均粒子径が7 μ m以上、20 μ m以下、かつ、(B)レーザー回折散乱法により測定した粒度分布において粒子径3 μ m以下の割合が1%以上、10%以下であり、かつ導電性付与剤を含まないことを特徴とする。 20

【0012】

さらに、本発明のリチウムイオン二次電池は、前記非晶質炭素材料が、(C)温度40℃、湿度90%の環境下における50時間後の重量変化が3重量%以下であることが好ましい。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、負極中に導電性付与剤を含まないため、負極中の活物質比率を高めることができ、電池容量の向上が可能である。 30

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

(本発明による電池構成)

図1は、本発明のリチウムイオン二次電池の構成を示す模式図である。図1に示すように、正極集電体11上のリチウムイオンを吸蔵、放出し得る正極活物質を含有する正極層12と、負極集電体14上のリチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を含有する負極層13とが、電解液15、およびこれを含むセパレータ16を介して対向して配置され、構成されている。 40

【0015】

(集電体)

正極集電体11としてはアルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタンまたはこれらの合金などを用いることができ、負極集電体14としては銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタンまたはこれらの合金を用いることができる。

【0016】

(セパレータ)

セパレータ16としては、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィン、フッ素樹脂などの多孔性フィルムが用いられる。

【0017】

(正極)

正極活物質としては通常用いられるリチウム含有複合酸化物が用いられ、具体的には LiMO_2 (MはMn、Fe、Co、Niより選ばれる1種のみ、または2種以上の混合物(例えば、 Mn_xNi_y 等)であり、一部をMg、Al、Tiなどその他カチオンで置換してもよい)、 LiMn_2O_4 など汎用の材料を用いることができる。これらから選択された正極活物質を用い、カーボンブラックなどの導電性付与剤、ポリビニリデンフルオライド(PVdF)などの結着剤とともにN-メチル-2-ピロリドン(NMP)などの溶剤中に分散混練し、これをアルミニウム箔などの正極集電体上に塗布するなどの方法により正極層12を得ることができる。

【0018】

10

(負極)

負極活物質として非晶質炭素材料を用い、これをポリビニリデンフルオライド(PVdF)などの結着剤とともにN-メチル-2-ピロリドン(NMP)などの溶剤中に分散混練し、これを銅箔などの負極集電体上に塗布するなどの方法により負極層13を得ることができる。ここで非晶質炭素材料とは、充放電に伴うリチウムイオンの吸蔵・放出によって結晶構造が段階的なステージ構造変化を示さない炭素材料を示す。この炭素材料が非晶質炭素材料か結晶性炭素材料かはX線回折スペクトルを測定することによって確認することができる。結晶性炭素材料の場合、結晶構造を有するためX線回折スペクトル中に明確な(鋭い)ピークが表れる。また、リチウムイオンの吸蔵を行うとカーボンの層間にリチウムが挿入されるため、この層間が広がり(格子面間隔が広がり)、これに伴うステージ構造変化を示すために、ピーク位置の移動、およびピーク形状の変化として検出できる。一方、負極活物質が非晶質炭素材料からなる場合、X線回折スペクトルは幅広く(またはスペクトルはほとんど検出されず)、かつ、リチウムイオンの吸蔵を行っても明確なピーク形状の変化を示さない。従って、このスペクトル中のピークの変化の有無によってこの炭素材料が非晶質炭素材料か結晶性炭素材料かを判断できる。炭素材料の物性には、黒鉛層間隔(d_{002})、結晶子の大きさ(La、Lc)、窒素ガス吸着法による比表面積等が挙げられるが、非晶質か否かの判定には、上記X線回折スペクトルのピーク変化を用いることが好ましい。

20

【0019】

非晶質炭素材料は、特に限定されないが、負極中に導電性付与剤を含まない構成とするためには、(A)レーザー回折散乱法により測定した平均粒子径が $7\mu\text{m}$ 以上、 $20\mu\text{m}$ 以下で、かつ(B)レーザー回折散乱法により測定した粒度分布において粒子径 $3\mu\text{m}$ 以下の割合が1%以上、10%以下であることが好ましい。

30

【0020】

上記、(A)、および(B)を満足する非晶質炭素材料を用いることにより、粒子径 $3\mu\text{m}$ 以下の微粒子が、活物質であるとともに、導電性付与剤的な効果を発現し、導電性付与剤を用いなくとも、負極中の導電性を確保できる。

【0021】

平均粒子径が $7\mu\text{m}$ 未満では、微粒子側に偏るために、電解液との反応性が高くなり、電解液溶媒の分解を招き、電池寿命を低下させるため、好ましくない。また、平均粒子径が $20\mu\text{m}$ を超えると、粒子間の接触が保ち難くなるため、好ましくない。

40

【0022】

粒子径 $3\mu\text{m}$ 以下の割合が、1%未満では、微粒子比率が少なく、導電性付与剤的な作用が不足するために、好ましくない。粒子径 $3\mu\text{m}$ 以下の割合が、10%を越えると、微粒子比率が大きくなり、電解液との反応性が高くなり、電解液溶媒の分解を招き、電池寿命を低下させるため、好ましくない。

【0023】

本発明の効果を十分に発揮するためのより好ましい条件は、(a)レーザー回折散乱法により測定した平均粒子径が $7\mu\text{m}$ 以上、 $15\mu\text{m}$ 以下でかつ(b)レーザー回折散乱法により測定した粒度分布において粒子径 $3\mu\text{m}$ 以下の割合が2%以上、7%以下である。

50

また、非晶質炭素材料は、負極の長期信頼性を確保するために、(C) 温度 40℃、湿度 90% の環境下における 50 時間後の重量変化が 3 重量 (以下 wt と記載) % 以下であることが好ましい。重量変化が 3 wt % を超えると、非晶質炭素材料への水分の吸着が多くなり、負極の特性劣化を招き、電池寿命を低下させるため、好ましくない。本発明の効果を十分に発揮するためのより好ましい条件は、(c) 温度 40℃、湿度 90% の環境下における 50 時間後の重量変化が 2 wt % 以下である。

【0024】

(電解液)

電解液 15 は、電解質が溶解された非プロトン性溶媒を用いることができる。電解質は、リチウム二次電池の場合にはリチウム塩を用い、これを非プロトン性溶媒中に溶解させる。リチウム塩としては、リチウムイミド塩、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 などがあげられる。この中でも特に LiPF_6 、 LiBF_4 が好ましい。リチウムイミド塩としては $\text{LiN}(\text{C}_k\text{F}_{2k+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ (k 、 m はそれぞれ独立して 1 または 2 である) が挙げられる。これらは単独で、または複数種を組み合わせて用いることができる。

【0025】

また非プロトン性溶媒としては、環状カーボネート類、鎖状カーボネート類、脂肪族カルボン酸エステル類、 γ -ラクトン類、環状エーテル類、鎖状エーテル類およびそれらのフッ化誘導体の有機溶媒から選ばれた少なくとも 1 種類の有機溶媒を用いる。より具体的には、環状カーボネート類：プロピレンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC)、ブチレンカーボネート (BC)、およびこれらの誘導体鎖状カーボネート類：ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、ジプロピルカーボネート (DPC)、およびこれらの誘導体脂肪族カルボン酸エステル類：ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチル、およびこれらの誘導体 γ -ラクトン類： γ -ブチロラクトン、およびこれらの誘導体環状エーテル類：テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン鎖状エーテル類：1, 2-エトキシエタン (DEE)、エトキシメトキシエタン (EME)、ジエチルエーテル、およびこれらの誘導体その他：ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1, 3-プロパンスルトン、アニソール、N-メチルピロリドン、フッ素化カルボン酸エステルのうちから 1 種または 2 種以上を混合して使用することができる。

【0026】

さらに電解液添加剤として、一般的な、例えば、ビニレンカーボネート (VC) などを用いることも可能である。

【0027】

本発明に係るリチウムイオン二次電池の形状としては、特に制限はないが、例えば、円筒型、角型、コイン型、ラミネート型などがあげられる。この中でラミネート型とは合成樹脂と金属箔との積層体からなる可撓性フィルムなどよりなる外装体によって封口された形状を有するものであり、軽量化が可能であることより、電池エネルギー密度の向上を図る上でラミネート外装を用いることが、より好ましい。

【0028】

本発明に係るリチウムリチウムイオン二次電池は、乾燥空気または不活性ガス雰囲気において、負極層 13 および正極層 12 を、セパレータ 16 を介して積層、あるいは積層したものを捲回した後に、外装体に挿入し、電解液を含浸させた後、電池外装体を封止することで得られる。

【実施例】

10

20

30

40

50

【0029】

(電池の作製)

(正極)

正極活物質と、導電性付与剤とを混合し、結着剤を溶解させたNMP中に均一に分散させスラリーを作製した。正極活物質としては、 LiMn_2O_4 を用い、導電性付与剤としては、カーボンブラックを用い、結着剤としては、PVdFを用いた。そのスラリーを正極集電体11となる厚み $25\text{ }\mu\text{m}$ のアルミ金属箔上に塗布後、NMPを蒸発させることにより正極層12を形成した。正極層中の固形分比率は、正極活物質：導電性付与剤：結着剤＝80：10：10（wt%）とした。

【0030】

(負極)

実施例1～11、比較例1～10については、表1に記載した平均粒子径、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下割合、吸湿率を持つ非晶質炭素材料と、結着剤（PVdF）とを混合し、NMP中に均一に分散させスラリーを作製した。そのスラリーを負極集電体14となる厚み $20\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔上に塗布後、NMPを蒸発させることにより負極層13を形成した。負極層中の固形分比率は、非晶質炭素材料：結着剤＝90：10（wt%）とした。

【0031】

また、比較例11～13では、表1記載の非晶質炭素材料と、導電性付与剤としてアセチレンブラックと、結着剤（PVdF）とを表1記載の固形分比率にて混合した以外は、実施例と同様の方法にて負極層を作製した。

【0032】

(電解液)

電解質溶液15は、 $\text{EC}:\text{PC}:\text{DEC}=20:20:60$ （vol%）に、電解質としての 1mol/L の LiPF_6 を溶解したものをを用いた。

【0033】

(コイン型電池組立)

負極集電体上に負極層を形成した負極シートを円形に打ち抜き、コイン型のケースの一方に入れ、ポリエチレンからなるセパレータを負極層上に置き、電解液を含浸させた後、Liをセパレータ上に置き、ガasketを介して他方のコイン型ケースをかぶせて、かしめ、コイン型電池を作製した。

【0034】

(ラミネート電池組立)

正極層と負極層とをポリエチレンからなるセパレータ16を介して積層し、アルミニウムラミネートフィルム型リチウムイオン二次電池を作製した。アルミニウムラミネートフィルム型リチウムイオン二次電池の場合、用いたラミネートフィルムはポリプロピレン樹脂（封着層、厚み $70\text{ }\mu\text{m}$ ）、ポリエチレンテレフタレート（ $20\text{ }\mu\text{m}$ ）、アルミニウム（ $50\text{ }\mu\text{m}$ ）、ポリエチレンテレフタレート（ $20\text{ }\mu\text{m}$ ）の順に積層した構造を有する。これを所定の大きさに2枚切り出し、その一部分に上記の積層電極体の大きさに合った底面部分と側面部分とを有する凹部を形成し、これらに対向させて上記の積層電極体を包み込み、周囲を熱融着させてフィルム外装電池を作製した。最後の1辺を熱融着封口する前に電解液を積層電極体に含浸させた。

【0035】

(負極容量測定、および信頼性試験)

負極容量測定は、コイン型電池を用いて室温（ 25°C ）において、電流値 0.25 mA の定電流および定電圧にて終止電圧 0.0 V まで50時間充電し、次に電流値 0.25 mA の定電流下、終止電圧 2.5 V まで放電して容量を測定し、放電容量を負極単位面積あたりに換算し表1に示した。

【0036】

信頼性試験は 容量測定後、室温において、電流値 0.25 mA の定電流および定電圧にて終止電圧 0.0 V まで50時間充電後、 45°C で2週間保存し、保存後室温にて定電

10

20

30

40

50

流放電を行い、このときの放電容量を容量測定時の放電容量にて割った値を負極容量維持率として算出し表 1 に示し、負極の信頼性の指標とした。

【 0 0 3 7 】

【表 1】

	非晶質炭素材料			負極固形分比率 (wt %)			負極容量 (mAh/cm ²)	負極容量維持率 (%)
	平均粒子径 (μm)	3 μm 以下割合 (%)	吸湿率 (wt %)	非晶質炭素材料	導電性付与剤	結着剤		
実施例 1	10.1	3.7	2.7	90	0	10	17.4	96.3
実施例 2	19.2	5.8	2.7	90	0	10	17.3	96.0
実施例 3	7.1	4.3	2.3	90	0	10	17.4	95.8
実施例 4	14.8	4.1	2.2	90	0	10	17.6	96.4
実施例 5	19.7	4.3	2.6	90	0	10	17.4	96.0
実施例 6	9.7	1.2	1.8	90	0	10	17.3	95.8
実施例 7	10.3	2.1	2.3	90	0	10	17.6	96.6
実施例 8	9.9	6.8	2.4	90	0	10	17.5	95.9
実施例 9	18.2	9.7	2.7	90	0	10	17.2	95.1
実施例 10	10.3	3.8	2.9	90	0	10	17.3	95.8
実施例 11	9.8	3.2	1.8	90	0	10	17.6	97.1
比較例 1	6.8	7.1	2.1	90	0	10	17.1	88.6
比較例 2	5.5	8.4	2.6	90	0	10	16.7	86.1
比較例 3	20.3	4.8	1.9	90	0	10	16.6	90.5
比較例 4	22.6	5.6	2.2	90	0	10	16.4	90.2
比較例 5	14.7	0.9	2.0	90	0	10	16.8	90.5
比較例 6	13.5	0.4	1.9	90	0	10	13.1	80.2
比較例 7	12.1	10.8	2.5	90	0	10	17.2	84.4
比較例 8	10.1	13.2	2.6	90	0	10	16.8	81.9
比較例 9	10.5	4.1	3.2	90	0	10	16.6	90.2
比較例 10	12.2	3.8	4.5	90	0	10	16.0	85.3
比較例 11	10.1	3.7	2.7	89	1	10	17.0	96.1
比較例 12	10.1	3.7	2.7	87	3	10	16.6	95.3
比較例 13	10.1	3.7	2.7	85	5	10	16.2	95.1

10

20

30

40

表 1 中の「平均粒子径」、および「 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下割合」は、日機装株式会社製・粒度分布測定装置 MT 3 0 0 0 を用いてレーザー回折散乱法により測定した。

【 0 0 3 9 】

また、「吸湿率」は、非晶質炭素材料を 100°C にて 24 時間の真空乾燥を行い、 40°C まで冷却後、温度 40°C 、湿度 90 % の恒温恒湿槽内に 50 時間放置し、恒温恒湿槽投入前後の重量変化より換算した。

【 0 0 4 0 】

(充放電サイクル試験、および保存特性試験)

ラミネート電池を用いて室温 (25°C) において、電流値 2 A の定電流および定電圧にて終止電圧 4.3 V まで 5 時間充電し、次に電流値 2 A の定電流下、終止電圧 2.5 V まで放電した後、充放電サイクル試験として、充電レート 1 C、放電レート 1 C にて、充電終止電圧 4.2 V、放電終止電圧 2.5 V の条件にて充放電サイクル試験を行い、容量維持率 (%) を表 2 に示した。容量維持率 (%) は、500 サイクル後の放電容量を、10 サイクル目の放電容量で割った値である。

10

【 0 0 4 1 】

保存特性試験として、再び室温において、電流値 2 A にて 4.3 V まで充電後、電流値 2 A にて 2.5 V まで放電し、このときの放電容量を初期放電容量とした。その後、電流値 2 A の定電流および定電圧にて終止電圧 4.2 V まで 2.5 時間の充電後、放電深度 50 % まで放電した後、 45°C で 60 日間保存し、保存特性試験を行った。保存後室温にて定電流放電を行い、続いて定電流充電、定電流放電の順に行い、このときの放電容量を回復容量とし、 $(\text{容量回復率}) = (\text{回復容量}) / (\text{初期放電容量})$ として算出し表 2 に示した。また、保存後の抵抗値を保存開始時の抵抗値にて割った値を抵抗上昇率として算出し表 2 に示した。

20

【 0 0 4 2 】

充放電サイクル試験および保存特性試験で得られた結果を表 2 に示す。保存特性における抵抗上昇率は、保存開始時の抵抗値を 1 とした場合の相対値である。

【 0 0 4 3 】

【表 2】

	500サイクル 容量維持率 (%)	保存特性	
		抵抗上昇率	容量回復率 (%)
実施例 1	92.3	1.12	93.3
実施例 2	92.0	1.12	93.1
実施例 3	91.8	1.13	92.9
実施例 4	92.0	1.14	93.0
実施例 5	90.9	1.16	92.8
実施例 6	90.1	1.15	92.1
実施例 7	91.7	1.13	93.2
実施例 8	91.2	1.14	92.8
実施例 9	90.2	1.15	92.0
実施例 10	92.1	1.14	92.5
実施例 11	93.1	1.12	93.8
比較例 1	83.1	1.18	90.2
比較例 2	81.8	1.25	84.6
比較例 3	87.5	1.19	88.7
比較例 4	85.3	1.31	84.9
比較例 5	89.9	1.18	92.0
比較例 6	78.6	1.30	87.5
比較例 7	80.3	1.38	84.6
比較例 8	71.1	1.55	80.2
比較例 9	89.6	1.32	89.4
比較例 10	74.8	1.69	80.1
比較例 11	91.9	1.14	93.1
比較例 12	91.0	1.16	92.0
比較例 13	90.2	1.20	90.6

10

20

30

40

【0044】

(導電性付与剤有無の効果)

実施例 1 と比較例 11～13 を比較すると、導電性付与剤の混合による負極容量、負極容量維持率、充放電サイクル特性、並びに保存特性の低下が確認され、本発明の非晶質炭素材料には、導電性付与剤が不要であることを確認した。

【0045】

(平均粒子径、並びに粒子径 3 μm 以下の割合の効果)

実施例 1～9 と比較例 1～8 を比較すると、負極容量、負極容量維持率、充放電サイクル特性、並びに保存特性の改善が確認され、本発明の非晶質炭素材料は、(A) レーザー回折散乱法により測定した平均粒子径が 7 μm 以上、20 μm 以下かつ (B) レーザー回

50

折散乱法により測定した粒度分布において粒子径 $3\ \mu\text{m}$ 以下の割合が 1% 以上、 10% 以下であることが好ましく、より好ましくは、(a) レーザー回折散乱法により測定した平均粒子径が $7\ \mu\text{m}$ 以上、 $15\ \mu\text{m}$ 以下かつ (b) レーザー回折散乱法により測定した粒度分布において粒子径 $3\ \mu\text{m}$ 以下の割合が 2% 以上、 7% 以下であることを確認した。

【0046】

(吸湿率の効果)

実施例 10～11 と比較例 9～10 を比較すると、負極容量、負極容量維持率、充放電サイクル特性、並びに保存特性の改善が確認され、本発明の非晶質炭素材料は、(C) 温度 40°C 、湿度 90% の環境下における 50 時間後の重量変化が $3\ \text{wt}\%$ 以下であることが好ましく、より好ましくは、(c) 温度 40°C 、湿度 90% の環境下における 50 時間後の重量変化が $2\ \text{wt}\%$ 以下であることを確認した。 10

【図面の簡単な説明】

【0047】

【図 1】 本発明のリチウムイオン二次電池の構成を示す模式図。

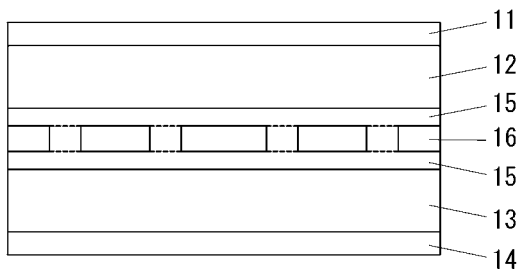
【符号の説明】

【0048】

- 11 正極集電体
- 12 正極層
- 13 負極層
- 14 負極集電体
- 15 電解液
- 16 セパレータ

20

【図 1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AK03 AL06 AM03 AM04 AM05 AM07 BJ03 BJ04 BJ12
EJ04 EJ12 HJ05
5H050 AA08 BA17 CA07 CB07 EA08 EA09 EA10 EA24 FA16 HA05