

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3973369号
(P3973369)

(45) 発行日 平成19年9月12日(2007.9.12)

(24) 登録日 平成19年6月22日(2007.6.22)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 M 4/58	(2006.01)	HO 1 M 4/58	
HO 1 M 4/02	(2006.01)	HO 1 M 4/02	D
HO 1 M 10/40	(2006.01)	HO 1 M 10/40	Z

請求項の数 4 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2001-73522 (P2001-73522)	(73) 特許権者	000001889 三洋電機株式会社
(22) 出願日	平成13年3月15日 (2001.3.15)		大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(65) 公開番号	特開2002-279983 (P2002-279983A)	(74) 代理人	100087572 弁理士 松川 克明
(43) 公開日	平成14年9月27日 (2002.9.27)	(72) 発明者	柳田 勝功 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
審査請求日	平成16年11月11日 (2004.11.11)	(72) 発明者	木下 晃 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
		(72) 発明者	喜田 佳典 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

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、炭素材料を用いた負極と、非水電解質とを備えたりチウム二次電池において、上記の負極における炭素材料として、フッ素が含有されていない芯部となる第1の炭素材料の表面を、この芯部となる第1の炭素材料より結晶性が低かつフッ素が含有された第2の炭素材料で被覆したものを、負極の全炭素材料中における上記のフッ素が含有された第2の炭素材料の重量比率が1～20重量%の範囲であり、X線光電子分光法によって求められる上記のフッ素が含有された第2の炭素材料の表面における炭素に対するフッ素の原子比(F/C)が0.01～0.2の範囲であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】

請求項1に記載したリチウム二次電池において、上記の芯部となる第1の炭素材料における(002)面の面間隔 d_{002} が0.335～0.338nmの範囲であり、かつc軸方向の結晶子の大きさ L_c が30nm以上である。

【請求項3】

請求項1又は2に記載したリチウム二次電池において、上記のフッ素が含有された第2の炭素材料における(002)面の面間隔 d_{002} が0.339～0.390nmの範囲である。

【請求項4】

請求項1～3の何れか1項に記載したリチウム二次電池において、上記のフッ素が含有

された第2の炭素材料中にさらにイオウが含有されている。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、正極と、炭素材料を用いた負極と、非水電解質とを備えたりチウム二次電池に係り、特に、炭素材料を用いた負極を改良して、リチウム二次電池の保存特性を向上させた点に特徴を有するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、高出力、高エネルギー密度の新型二次電池として、非水電解質を用い、リチウムの酸化、還元を利用した高起電力のリチウム二次電池が利用されるようになった。 10

【0003】

ここで、このようなリチウム二次電池においては、その負極に用いる材料として、リチウムイオンの吸蔵、放出が可能な黒鉛やコークス等の炭素材料が広く利用されており、特に、この炭素材料として結晶性の高い黒鉛を用いると、リチウム金属電位の近傍で非常に卑な放電電位を示し、高エネルギー密度のリチウム二次電池が得られるという利点がある。

【0004】

しかし、このように結晶性の高い黒鉛を負極に用いたリチウム二次電池の場合、充電状態での保存時に、この黒鉛中におけるリチウムが非水電解液における溶媒等と反応して自己放電し、電池容量が低下するという問題があった。 20

【0005】

また、従来においては、特開平8-31404号公報に示されるように、表面をフッ素で処理した炭素材料をリチウム二次電池の負極に用い、リチウム二次電池における充放電特性を改善することが提案されている。

【0006】

しかし、上記のような結晶性の高い黒鉛からなる炭素材料の表面にフッ素を含有させるように処理すると、この黒鉛における結晶構造に乱れが生じ、依然として、充電状態での保存時において、黒鉛中におけるリチウムが非水電解液における溶媒等と反応して、電池容量が低下するという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

この発明は、正極と、炭素材料を用いた負極と、非水電解質とを備えたりチウム二次電池における上記のような問題を解決することを課題とするものであり、炭素材料を用いた負極を改良して、保存特性に優れたリチウム二次電池が得られるようにすることを課題とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

この発明におけるリチウム二次電池においては、上記のような課題を解決するため、正極と、炭素材料を用いた負極と、非水電解質とを備えたりチウム二次電池において、上記の負極における炭素材料として、フッ素が含有されていない芯部となる第1の炭素材料の表面を、この芯部となる第1の炭素材料より結晶性が低くかつフッ素が含有された第2の炭素材料で被覆したものをを用いるようにし、負極の全炭素材料中における上記のフッ素が含有された第2の炭素材料の重量比率が1～20重量%の範囲であり、X線光電子分光法によって求められる上記のフッ素が含有された第2の炭素材料の表面における炭素に対するフッ素の原子比(F/C)が0.01～0.2の範囲となるようにしたのである。 40

【0009】

そして、この発明におけるリチウム二次電池のように、負極の炭素材料として、フッ素が含有されていない芯部となる第1の炭素材料の表面を、この芯部となる第1の炭素材料より結晶性が低くかつフッ素が含有された第2の炭素材料で被覆したものをを用いると、芯部となる第1の炭素材料の結晶構造がフッ素によって乱れることがなくなると共に、初期の 50

充電時において、この芯部となる第1の炭素材料の表面を被覆したフッ素を含有する第2の炭素材料の表面に、リチウムイオンの透過性に優れると共に安定なフッ化リチウムの被膜が形成されるようになり、上記の芯部となる第1の炭素材料中におけるリチウムが非水電解液における溶媒等と反応するのが抑制され、電池容量が低下するのが防止されてリチウム二次電池における保存特性が向上する。

【0010】

ここで、負極に用いる炭素材料において、フッ素が含有されていない芯部となる第1の炭素材料としては、高エネルギー密度のリチウム二次電池が得られるようにするため、結晶性の高い黒鉛系の炭素材料を用いることが好ましく、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化されたピッチ系炭素繊維等を使用することが好ましい。特に、X線広角回折により測定される(002)面の面間隔 d_{002} が0.335~0.338nmの範囲であり、かつc軸方向の結晶子の大きさ L_c が30nm以上のものを用いることが好ましく、より好ましくは、(002)面の面間隔 d_{002} が0.335~0.336nmの範囲であり、かつc軸方向の結晶子の大きさ L_c が100nm以上のものを用いるようにする。また、この第1の炭素材料として粒状のものを用いる場合には、その平均粒径が1~80 μ m、より好ましくは5~40 μ mのものを用いるようにする。

10

【0011】

一方、上記の芯部となる第1の炭素材料を被覆するフッ素が含有された第2の炭素材料としては、第1の炭素材料中におけるリチウムが非水電解液における溶媒等と反応するのを抑制するため、X線広角回折により測定される(002)面の面間隔 d_{002} が0.339

20

【0012】

そして、このようなフッ素が含有された第2の炭素材料を、芯部となる第1の炭素材料の表面に設けるにあたっては、例えば、芯部となる第1の炭素材料を炭化可能な有機化合物中に浸漬させて取り出し、これを500~1800程度の温度、好ましくは700~1400程度の温度で加熱処理して炭化させた後、これをフッ素化させるようにする。

【0013】

ここで、第2の炭素材料を設けるにあたって使用する上記の有機化合物としては、例えば、ピッチ、タール、フェノールホルムアルデヒド樹脂、フルフリールアルコール樹脂、カーボンブラック、ポリ塩化ビニリデン、セルロース等を溶融させたものや、これらをメタ

30

【0014】

また、上記のように炭化させたものをフッ素化させる方法としては、例えば、高温でフッ素ガスと反応させる方法を用いることができ、フッ素ガスと反応させる温度としては、50~400の範囲の温度が好ましく、より好ましくは100~250の範囲の温度にする。

【0015】

ここで、上記のようにして芯部となる第1の炭素材料の表面に、フッ素が含有された第2の炭素材料を設けるにあたり、フッ素が含有された第2の炭素材料の量が少ないと、芯部となる第1の炭素材料の表面がこの第2の炭素材料によって十分に被覆されず、第1の炭素材料中におけるリチウムが非水電解液における溶媒等と反応するのを十分に抑制することができなくなる一方、フッ素が含有された第2の炭素材料の量が多くなり過ぎると、芯部となる第1の炭素材料を十分に利用することができなくなる。このため、負極の全炭素材料中における上記のフッ素が含有された第2の炭素材料の重量比率を1~20重量%の範囲にすることが好ましく、より好ましくは5~15重量%の範囲になるようにする。

40

【0016】

そして、負極の全炭素材料中におけるフッ素が含有された第2の炭素材料の重量比率を調整するにあたっては、芯部となる第1の炭素材料を上記のような有機化合物に浸漬させるにあたり、その浸漬時間や浸漬回数を調整することにより制御することができる。

50

【0017】

また、芯部となる第1の炭素材料の表面を上記のフッ素が含有された第2の炭素材料で被覆するにあたり、この第2の炭素材料中におけるフッ素の量が少ないと、初期の充電時において、この第2の炭素材料の表面にリチウムイオンの透過性に優れると共に安定なフッ化リチウムの被膜が形成されなくなる一方、この第2の炭素材料中におけるフッ素の量が多くなり過ぎると、このフッ素が芯部となる第1の炭素材料中にも含有されるようになって、芯部となる第1の炭素材料の結晶構造に乱れが生じるようになる。このため、X線光電子分光法によって求められる上記のフッ素が含有された第2の炭素材料の表面における炭素に対するフッ素の原子比(F/C)を0.01~0.2の範囲にすることが好ましく、より好ましくは0.05~0.1の範囲になるようにする。

10

【0018】

さらに、フッ素を含有させる前の第2の炭素材料にイオウを含有させると、この第2の炭素材料のC-C結合に欠陥ができ、上記のようにフッ素化させてフッ素を含有させる際にC-F結合ができやすくなる。

【0019】

ここで、この発明におけるリチウム二次電池は、その負極に上記のような炭素材料を用いることを特徴とするものであり、このリチウム二次電池において使用する正極や非水電解質の種類等については特に限定されず、従来より一般に使用されている公知のものを用いることができる。

【0020】

そして、この発明におけるリチウム二次電池においては、その正極における正極材料として、リチウムイオンを吸蔵、放出することができる公知の正極材料を用いることができ、例えば、リチウムコバルト酸化物 $LiCoO_2$ 、リチウムニッケル酸化物 $LiNiO_2$ 、リチウムマンガン酸化物 $LiMn_2O_4$ 等のリチウム金属酸化物や、酸化クロム、酸化チタン、酸化コバルト、五酸化バナジウム等の金属酸化物や、硫化チタン、硫化モリブデン等の遷移金属のカルコゲン化合物等を用いることができる。

20

【0021】

また、この発明におけるリチウム二次電池において、非水電解質としては、非水系の溶媒に電解質を溶解された公知の非水電解液等を用いることができる。

【0022】

ここで、この非水電解液に用いる非水系の溶媒としては、例えば、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、ピニレンカーボネート、シクロペンタノン、スルホラン、ジメチルスルホラン、3-メチル-1,3-オキサゾリジン-2-オン、 γ -ブチロラクトン、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、メチルプロピルカーボネート、ブチルメチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ブチルエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、酢酸メチル、酢酸エチル等の有機溶媒を1種又は2種以上組み合わせ使用することができる。

30

【0023】

また、この非水電解液において、上記の非水系の溶媒に溶解させる電解質としては、例えば、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiOSO_2(CF_2)_3CF_3$ 等のリチウム化合物を使用することができ、特に $LiPF_6$ 等のフッ素を含有する電解質を用いることが好ましい。

40

【0024】

【実施例】

以下、この発明に係るリチウム二次電池について実施例を挙げて具体的に説明すると共に、この実施例に係るリチウム二次電池においては保存特性が優れていることを、比較例を挙げて明らかにする。なお、この発明におけるリチウム二次電池は、下記の実施例に示したものに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

50

できるものである。

【0025】

(実施例1)

実施例1においては、下記のようにして作製した正極と負極とを用いると共に、下記のようにして調製した非水電解液を用い、直径が14.2mm、高さが50mmになった図1に示すような円筒型のリチウム二次電池を作製した。

【0026】

[正極の作製]

正極を作製するにあたっては、正極材料として、リチウムコバルト酸化物 LiCoO_2 の粉末を用い、この LiCoO_2 の粉末と、導電剤である炭素粉末と、結着剤であるポリフッ化ビニリデンとを90:5:5の重量比で混合し、この混合物にN-メチル-2-ピロリドンを加えてスラリー化させ、このスラリーを正極集電体であるアルミニウム箔の両面にドクターブレード法により塗布し、乾燥させた後、これを圧延し、所定の幅に切断して正極を作製した。

10

【0027】

[負極の作製]

負極を作製するにあたっては、芯部となる第1の炭素材料として、X線広角回折により測定される(002)面の面間隔 d_{002} が0.3356nmで、c軸方向の結晶子の大きさ L_c が100nm以上になった天然黒鉛の粉末を用い、この天然黒鉛の粉末を熔融状態のピッチ中に浸漬させた後、これを取り出して乾燥させ、表面がピッチで被覆された天然黒鉛の粉末を得た後、これを不活性雰囲気中において1100℃で2時間焼成して、芯部となる上記の天然黒鉛の粉末の表面を、この天然黒鉛より結晶性の低い炭素材料で被覆した。

20

【0028】

そして、上記のように芯部となる天然黒鉛の粉末の表面を結晶性の低い炭素材料で被覆したものを100℃の温度条件で10分間フッ素ガスと反応させて、上記の結晶性の低い炭素材料にフッ素を含有させ、芯部となる天然黒鉛の粉末の表面を、この天然黒鉛より結晶性が低くかつフッ素が含有された第2の炭素材料で被覆した炭素材料を得た。

【0029】

ここで、天然黒鉛を含めた負極の全炭素材料に対する上記のフッ素が含有された第2の炭素材料の重量比率を求めたところ、その重量比率は10重量%になっており、またX線広角回折によって測定されるフッ素が含有された第2の炭素材料における(002)面の面間隔 d_{002} は0.342nmであった。

30

【0030】

また、X線光電子分光法によって上記のフッ素が含有された第2の炭素材料の表面における炭素に対するフッ素の原子比(F/C)を求めたところ、この原子比(F/C)は0.05であった。

【0031】

そして、上記のようにして得た炭素材料と結着剤であるポリフッ化ビニリデンとを90:10の重量比で混合し、この混合物にN-メチル-2-ピロリドンを加えてスラリー化させ、このスラリーを負極集電体である銅箔の両面にドクターブレード法により塗布し、乾燥させた後、これを圧延し、所定の幅に切断して負極を作製した。

40

【0032】

[非水電解液の調製]

非水電解液を調製するにあたっては、溶媒としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを1:1の体積比率で混合させた混合溶媒を用い、この混合溶媒に、電解質としてヘキサフルオロリン酸リチウム LiPF_6 を1mol/lの濃度になるように溶解させて非水電解液を調製した。

【0033】

[電池の作製]

50

電池を作製するにあたっては、図 1 に示すように、上記のようにして作製した正極 1 と負極 2 との間に、セパレータ 3 としてリチウムイオン透過性のポリプロピレン製の微多孔膜を介在させ、これらをスパイラル状に巻いて電池缶 4 内に収容させた後、この電池缶 4 内に上記のようにして作製した非水電解液を注液して封口し、正極 1 を正極リード 5 を介して正極外部端子 6 に接続させると共に負極 2 を負極リード 7 を介して電池缶 4 に接続させ、正極外部端子 6 と電池缶 4 とを絶縁パッキン 8 により電氣的に分離させた。

【 0 0 3 4 】

(比較例 1)

比較例 1 においては、上記の実施例 1 のリチウム二次電池における負極の作製において、負極における炭素材料として、上記の実施例 1 における第 1 の炭素材料と同じ、(0 0 2) 面の面間隔 d_{002} が 0 . 3 3 5 6 nm で、c 軸方向の結晶子の大きさ L_c が 1 0 0 nm 以上になった天然黒鉛の粉末を用い、この天然黒鉛の粉末の表面を被覆させないようにした。

10

【 0 0 3 5 】

そして、この天然黒鉛の粉末をそのまま負極に使用し、それ以外については、上記の実施例 1 の場合と同様にして、負極を作製すると共に、この負極を用いて比較例 1 のリチウム二次電池を作製した。

【 0 0 3 6 】

(比較例 2)

比較例 2 においては、上記の実施例 1 のリチウム二次電池における負極の作製において、上記の実施例 1 の場合と同様にして、(0 0 2) 面の面間隔 d_{002} が 0 . 3 3 5 6 nm で、c 軸方向の結晶子の大きさ L_c が 1 0 0 nm 以上になった天然黒鉛の粉末からなる第 1 の炭素材料の表面をピッチで被覆した後、これを不活性雰囲気中において 1 1 0 0 で 2 時間焼成して、上記の天然黒鉛の粉末からなる第 1 の炭素材料の表面を、この第 1 の炭素材料より結晶性の低い炭素材料で被覆する一方、これをフッ素ガスと反応させないで、上記の結晶性の低い炭素材料にフッ素を含有させないようにした。

20

【 0 0 3 7 】

そして、上記のように芯部となる天然黒鉛の粉末からなる第 1 の炭素材料の表面をフッ素が含有されていない結晶性の低い第 2 の炭素材料で被覆したものを負極に使用し、それ以外については、上記の実施例 1 の場合と同様にして、負極を作製すると共に、この負極を用いて比較例 2 のリチウム二次電池を作製した。

30

【 0 0 3 8 】

(比較例 3)

比較例 3 においては、上記の実施例 1 のリチウム二次電池における負極の作製において、上記の実施例 1 における第 1 の炭素材料と同じ、(0 0 2) 面の面間隔 d_{002} が 0 . 3 3 5 6 nm で、c 軸方向の結晶子の大きさ L_c が 1 0 0 nm 以上になった天然黒鉛の粉末を、1 0 0 の温度条件で 1 0 分間フッ素ガスと反応させ、上記の天然黒鉛の粉末の表面にフッ素を含有させるようにした。

【 0 0 3 9 】

そして、このようにして天然黒鉛の粉末の表面にフッ素が含有されたものを負極に使用し、それ以外については、上記の実施例 1 の場合と同様にして、負極を作製すると共に、この負極を用いて比較例 3 のリチウム二次電池を作製した。

40

【 0 0 4 0 】

(比較例 4)

比較例 4 においては、上記の実施例 1 のリチウム二次電池における負極の作製において、芯部となる第 1 の炭素材料として、X 線広角回折により測定される (0 0 2) 面の面間隔 d_{002} が 0 . 3 4 4 nm で、c 軸方向の結晶子の大きさ L_c が 3 . 2 nm になったコークスの粉末を用い、それ以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、このコークスの粉末からなる芯部の表面を、フッ素が含有された第 2 の炭素材料で被覆した。

【 0 0 4 1 】

50

ここで、上記のようにして得た炭素材料においては、芯部となるコークスの粉末よりも、この表面を被覆しているフッ素が含有された第2の炭素材料の方が結晶性が高くなっていた。

【0042】

そして、上記のようにコークスの粉末からなる芯部の表面が、フッ素が含有された第2の炭素材料で被覆されたものを負極に使用し、それ以外については、上記の実施例1の場合と同様にして、負極を作製すると共に、この負極を用いて比較例4のリチウム二次電池を作製した。

【0043】

次に、上記のようにして作製した実施例1及び比較例1～4の各リチウム二次電池について、それぞれ75mAの定電流で電池電圧が4.2Vになるまで充電した後、75mAの定電流で電池電圧が2.7Vになるまで放電させて、保存前の放電容量 Q_0 を測定した。

【0044】

次いで、上記の各リチウム二次電池を、それぞれ75mAの定電流で電池電圧が4.2Vになるまで充電した後、25℃の恒温槽内で30日間保存した後、75mAの定電流で電池電圧が2.7Vになるまで放電させて、保存後の放電容量 Q_a を測定し、下記の式により、実施例1及び比較例1～4の各リチウム二次電池における自己放電率を算出し、その結果を下記の表1に示した。

【0045】

自己放電率(%) = $[(Q_0 - Q_a) / Q_0] \times 100$

【0046】

【表1】

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
自己放電率(%)	11.0	18.2	17.0	15.4	15.0

【0047】

この結果から明らかなように、結晶性の高い天然黒鉛の粉末を用いた芯部となる第1の炭素材料の表面を、この第1の炭素材料より結晶性が低かつフッ素が含有された第2の炭素材料で被覆したものを負極に使用した実施例1のリチウム二次電池は、結晶性の高い天然黒鉛の粉末をそのまま負極に使用した比較例1のリチウム二次電池や、結晶性の高い天然黒鉛の粉末を用いた芯部となる第1の炭素材料の表面を、フッ素が含有されていない結晶性の低い第2の炭素材料で被覆したものを負極に使用した比較例2のリチウム二次電池や、結晶性の高い天然黒鉛の粉末の表面をフッ素を含有させたものを負極に使用した比較例3のリチウム二次電池や、結晶性の低いコークスの粉末を用いた芯部となる第1の炭素材料の表面を、この第1の炭素材料より結晶性の高かつフッ素が含有された第2の炭素材料で被覆したものを負極に使用した比較例4のリチウム二次電池に比べて、自己放電率が大きく低下して、保存特性が大きく向上していた。

【0048】

(実施例2～4)

実施例2～4においては、上記の実施例1のリチウム二次電池における負極の作製において、その芯部に用いる第1の炭素材料の種類だけを変更させるようにした。

【0049】

ここで、上記の芯部に用いる第1の炭素材料として、下記の表2に示すように、実施例2では面間隔 d_{002} が0.3360nm、c軸方向の結晶子の大きさ L_c が60nmになった人造黒鉛の粉末を、実施例3では面間隔 d_{002} が0.3378nm、c軸方向の結晶子

10

20

30

40

50

の大きさ L_c が 30 nm になった人造黒鉛の粉末を、実施例 4 では面間隔 d_{002} が 0.3388 nm 、 c 軸方向の結晶子の大きさ L_c が 20 nm になった人造黒鉛の粉末を用いるようにした。

【0050】

その後は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、それぞれ上記の第 1 の炭素材料の表面を、この第 1 の炭素材料より結晶性が低くかつフッ素が含有された第 2 の炭素材料で被覆し、このような炭素材料を使用して各負極を作製すると共に、このように作製した各負極を用いて実施例 2 ~ 4 の各リチウム二次電池を作製した。

【0051】

また、上記のようにして作製した実施例 2 ~ 4 の各リチウム二次電池についても、上記の実施例 1 のリチウム二次電池の場合と同様にして、保存前の放電容量 Q_0 及び保存後の放電容量 Q_a を測定して自己放電率を求め、保存前の放電容量 Q_0 及び自己放電率を下記の表 2 に示した。

【0052】

【表 2】

	第 1 の炭素材料			放電容量 Q_0 (mAh)	自己放電率 (%)
	種類	d_{002} (nm)	L_c (nm)		
実施例 1	天然黒鉛	0.3356	100 以上	600	11.0
実施例 2	人造黒鉛	0.3360	60	560	11.2
実施例 3	人造黒鉛	0.3378	30	500	11.5
実施例 4	人造黒鉛	0.3388	20	420	12.0

【0053】

この結果から明らかなように、負極における芯部の第 1 の炭素材料として、 (002) 面の面間隔 d_{002} が $0.335\text{ nm} \sim 0.338\text{ nm}$ の範囲であると共に、 c 軸方向の結晶子の大きさ L_c が 30 nm 以上になったものを用いた実施例 1 ~ 3 の各リチウム二次電池は、芯部の第 1 の炭素材料として、 (002) 面の面間隔 d_{002} が 0.3388 nm 、 c 軸方向の結晶子の大きさ L_c が 20 nm になったものを用いた実施例 4 のリチウム二次電池に比べて、放電容量が大きくなると共に、自己放電率が低くなって保存特性が向上していた。特に、負極における芯部の第 1 の炭素材料として、 (002) 面の面間隔 d_{002} が 0.3356 nm 、 c 軸方向の結晶子の大きさ L_c が 100 nm 以上になったものを用いた実施例 1 のリチウム二次電池においては、放電容量がさらに大きくなる一方、自己放電率がさらに低くなっており、十分な放電容量が得られると共に、保存特性にも優れていた。

【0054】

(実施例 5 ~ 9)

実施例 5 ~ 9 においては、上記の実施例 1 のリチウム二次電池における負極の作製において、その芯部に用いる第 1 の炭素材料として、上記の実施例 1 の場合と同じ、 (002) 面の面間隔 d_{002} が 0.3356 nm 、 c 軸方向の結晶子の大きさ L_c が 100 nm 以上になった天然黒鉛の粉末を用いる一方、この芯部の第 1 の炭素材料の表面を被覆する第 1 の炭素材料より結晶性が低くかつフッ素が含有された第 2 の炭素材料の種類を変更させた

ものを用いるようにした。

【0055】

ここで、実施例5においては、上記の実施例1の場合と同様に、上記の天然黒鉛の粉末を溶融状態のピッチ中に浸漬させ、これを取り出し乾燥させて、表面がピッチで被覆された天然黒鉛の粉末を得た後、これを不活性雰囲気中において2800で2時間焼成して、芯部となる上記の天然黒鉛の粉末の表面を天然黒鉛より結晶性の低い炭素材料で被覆し、その後は、上記の実施例1の場合と同様にして、上記の結晶性の低い炭素材料にフッ素を含有させ、芯部となる天然黒鉛の粉末の表面を、この天然黒鉛より結晶性が低くかつフッ素が含有された第2の炭素材料で被覆した炭素材料を得た。なお、上記のフッ素が含有された第2の炭素材料における(002)面の面間隔 d_{002} は0.3358nmになっていた。

10

【0056】

また、実施例6においては、上記の実施例1の場合と同様に、上記の天然黒鉛の粉末を溶融状態のピッチ中に浸漬させ、これを取り出し乾燥させて、表面がピッチで被覆された天然黒鉛の粉末を得た後、これを不活性雰囲気中において2400で2時間焼成して、芯部となる上記の天然黒鉛の粉末の表面を天然黒鉛より結晶性の低い炭素材料で被覆し、その後は、上記の実施例1の場合と同様にして、上記の結晶性の低い炭素材料にフッ素を含有させ、芯部となる天然黒鉛の粉末の表面を、この天然黒鉛より結晶性が低くかつフッ素が含有された第2の炭素材料で被覆した炭素材料を得た。なお、上記のフッ素が含有された第2の炭素材料における(002)面の面間隔 d_{002} は0.3372nmになっていた。

20

【0057】

また、実施例7においては、上記の実施例1の場合と同様に、上記の天然黒鉛の粉末を溶融状態のピッチ中に浸漬させ、これを取り出し乾燥させて、表面がピッチで被覆された天然黒鉛の粉末を得た後、これを不活性雰囲気中において2000で2時間焼成して、芯部となる上記の天然黒鉛の粉末の表面を天然黒鉛より結晶性の低い炭素材料で被覆し、その後は、上記の実施例1の場合と同様にして、上記の結晶性の低い炭素材料にフッ素を含有させ、芯部となる天然黒鉛の粉末の表面を、この天然黒鉛より結晶性が低くかつフッ素が含有された第2の炭素材料で被覆した炭素材料を得た。なお、上記のフッ素が含有された第2の炭素材料における(002)面の面間隔 d_{002} は0.3391nmになっていた。

30

【0058】

また、実施例8においては、上記の天然黒鉛の粉末を溶融された状態のフルフリルアルコール樹脂中に浸漬させた後、これを取り出し乾燥させて、表面がフルフリルアルコール樹脂で被覆された天然黒鉛の粉末を得た後、これを不活性雰囲気中において1100で2時間焼成して、芯部となる上記の天然黒鉛の粉末の表面を結晶性の低い炭素材料で被覆し、その後は、上記の実施例1の場合と同様にして、上記の結晶性の低い炭素材料にフッ素を含有させ、芯部となる天然黒鉛の粉末の表面を、この天然黒鉛より結晶性が低くかつフッ素が含有された第2の炭素材料で被覆した炭素材料を得た。なお、上記のフッ素が含有された第2の炭素材料における(002)面の面間隔 d_{002} は0.386nmになっていた。

40

【0059】

また、実施例9においては、上記の天然黒鉛の粉末を溶融された状態のフルフリルアルコール樹脂中に浸漬させた後、これを取り出し乾燥させて、表面がフルフリルアルコール樹脂で被覆された天然黒鉛の粉末を得た後、これを不活性雰囲気中において700で2時間焼成して、芯部となる上記の天然黒鉛の粉末の表面を結晶性の低い炭素材料で被覆し、その後は、上記の実施例1の場合と同様にして、上記の結晶性の低い炭素材料にフッ素を含有させ、芯部となる天然黒鉛の粉末の表面を、この天然黒鉛より結晶性が低くかつフッ素が含有された第2の炭素材料で被覆した炭素材料を得た。なお、上記のフッ素が含有された第2の炭素材料における(002)面の面間隔 d_{002} は0.398nmになっていた。

50

【 0 0 6 0 】

そして、上記のようにして得た各炭素材料を使用し、それ以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして各負極を作製すると共に、このように作製した各負極を用いて実施例 5 ~ 9 の各リチウム二次電池を作製した。

【 0 0 6 1 】

次いで、上記のようにして作製した実施例 5 ~ 9 の各リチウム二次電池についても、上記の実施例 1 のリチウム二次電池の場合と同様にして、保存前の放電容量 Q_0 及び保存後の放電容量 Q_a を測定して自己放電率を求め、その結果を下記の表 3 に示した。

【 0 0 6 2 】

【表 3】

	第 1 の炭素材料		第 2 の炭素材料	自己放電率 (%)
	d_{002} (nm)	L_c (nm)		
実施例 5	0. 3 3 5 6	1 0 0 以上	0. 3 3 5 8	1 4. 0
実施例 6	0. 3 3 5 6	1 0 0 以上	0. 3 3 7 2	1 3. 2
実施例 7	0. 3 3 5 6	1 0 0 以上	0. 3 3 9 1	1 1. 5
実施例 1	0. 3 3 5 6	1 0 0 以上	0. 3 4 2 0	1 1. 0
実施例 8	0. 3 3 5 6	1 0 0 以上	0. 3 8 6	1 1. 4
実施例 9	0. 3 3 5 6	1 0 0 以上	0. 3 9 8	1 3. 1

【 0 0 6 3 】

この結果から明らかなように、負極において、芯部となる第 1 の炭素材料の表面を被覆する結晶性が低くかつフッ素が含有された第 2 の炭素材料として、その (0 0 2) 面の面間隔 d_{002} が 0. 3 3 9 nm ~ 0. 3 9 0 nm の範囲になったものを使用した実施例 1, 7, 8 の各リチウム二次電池は、上記の第 2 の炭素材料として、その (0 0 2) 面の面間隔 d_{002} が 0. 3 3 9 nm 未満になったものを使用した実施例 5, 6 の各リチウム二次電池や、上記の第 2 の炭素材料として、その (0 0 2) 面の面間隔 d_{002} が 0. 3 9 0 nm を越えたものを使用した実施例 9 の各リチウム二次電池に比べて、自己放電率が低くなって、リチウム二次電池の保存特性が向上していた。特に、上記の第 2 の炭素材料として、その (0 0 2) 面の面間隔 d_{002} が 0. 3 4 2 0 nm になったものを使用した実施例 1 のリチウム二次電池においては、自己放電率がさらに低くなっており、保存特性がさらに向上していた。

【 0 0 6 4 】

(参考例 1 0、実施例 1 1 ~ 1 4、参考例 1 5)

参考例 1 0、実施例 1 1 ~ 1 4、参考例 1 5 においては、上記の実施例 1 のリチウム二次電池における負極の作製において、その芯部に用いる第 1 の炭素材料として、上記の実施例 1 の場合と同じ、(0 0 2) 面の面間隔 d_{002} が 0. 3 3 5 6 nm、c 軸方向の結晶子の大きさ L_c が 1 0 0 nm 以上になった天然黒鉛の粉末を用いる一方、この芯部における第 1 の炭素材料の表面を、この第 1 の炭素材料より結晶性が低くかつフッ素が含有された第 2 の炭素材料で被覆させるにあたり、上記の天然黒鉛の粉末を溶融状態のピッチ中に

10

20

30

40

50

浸漬させる時間を変更させて、天然黒鉛を含めた負極の全炭素材料に対するフッ素が含有された第2の炭素材料の重量比率を変更させるようにした。

【0065】

ここで、参考例10、実施例11～14、参考例15においては、天然黒鉛を含めた負極の全炭素材料に対するフッ素が含有された第2の炭素材料の重量比率を、下記の表4に示すように、参考例10では0.5重量%、実施例11では1重量%、実施例12では5重量%、実施例13では15重量%、実施例14では20重量%、参考例15では25重量%にし、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、芯部となる第1の炭素材料の表面を、フッ素が含有された結晶性の低い第2の炭素材料で被覆した各炭素材料を作製した。

10

【0066】

そして、このように作製した各炭素材料を使用し、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、各負極を作製すると共に、このように作製した各負極を使用して参考例10、実施例11～14、参考例15の各リチウム二次電池を作製した。

【0067】

次いで、上記のようにして作製した参考例10、実施例11～14、参考例15の各リチウム二次電池についても、上記の実施例1のリチウム二次電池の場合と同様にして、保存前の放電容量 Q_0 及び保存後の放電容量 Q_a を測定して自己放電率を求め、その結果を下記の表4に示した。

【0068】

20

【表4】

	第2の炭素材料		自己放電率 (%)
	d ₀₀₂ (nm)	重量比率 (重量%)	
<u>参考例10</u>	0.3420	0.5	13.7
<u>実施例11</u>	0.3420	1	12.2
<u>実施例12</u>	0.3420	5	11.4
<u>実施例1</u>	0.3420	10	11.0
<u>実施例13</u>	0.3420	15	11.2
<u>実施例14</u>	0.3420	20	12.0
<u>参考例15</u>	0.3420	25	13.0

30

40

【0069】

この結果から明らかなように、負極において、天然黒鉛からなる第1の炭素材料を含めた負極の全炭素材料に対するフッ素が含有された第2の炭素材料の重量比率が1～20重量%の範囲になったものを使用した実施例1、11～14の各リチウム二次電池は、負極の全炭素材料に対するフッ素が含有された第2の炭素材料の重量比率が0.5重量%になったものを使用した参考例10のリチウム二次電池や、負極の全炭素材料に対するフッ素が含有された第2の炭素材料の重量比率が25重量%になったものを使用した参考例15

50

のリチウム二次電池に比べて、自己放電率が低くなり、リチウム二次電池の保存特性が向上していた。特に、負極の全炭素材料に対するフッ素が含有された第2の炭素材料の重量比率が5～15重量%の範囲になったものを使用した実施例1, 12, 13の各リチウム二次電池においては、自己放電率がさらに低くなって、保存特性がさらに向上していた。

【0070】

(参考例16、実施例17～19、参考例20)

参考例16、実施例17～19、参考例20においては、上記の実施例1のリチウム二次電池における負極の作製において、その芯部に用いる第1の炭素材料として、上記の実施例1の場合と同じ、(002)面の面間隔 d_{002} が0.3356nm、c軸方向の結晶子の大きさ L_c が100nm以上になった天然黒鉛の粉末を用い、上記の実施例1の場合と同様にして、この芯部となる天然黒鉛の粉末の表面を、この天然黒鉛より結晶性の低い炭素材料で被覆した後、これをフッ素ガスと反応させてこの結晶性の低い炭素材料にフッ素を含有させる条件だけを変更させ、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、芯部となる天然黒鉛で構成された第1の炭素材料の表面を、この天然黒鉛より結晶性が低くかつフッ素が含有された第2の炭素材料で被覆した各炭素材料を作製した。

10

【0071】

そして、上記のように芯部となる天然黒鉛の粉末の表面を、この天然黒鉛より結晶性の低い炭素材料で被覆したものをフッ素ガスと反応させて、結晶性の低い炭素材料にフッ素を含有させるにあたり参考例16では50で5分間フッ素ガスと反応させるようにし、実施例17では50で10分間フッ素ガスと反応させるようにし、実施例18では250で10分間フッ素ガスと反応させるようにし、実施例19では400で10分間フッ素ガスと反応させるようにし、参考例20では500で10分間フッ素ガスと反応させるようにした。

20

【0072】

ここで、上記のようにフッ素ガスと反応させて、結晶性の低い炭素材料にフッ素を含有させた後、それぞれX線光電子分光法によって上記のフッ素が含有された第2の炭素材料の表面における炭素に対するフッ素の原子比(F/C)を求めたところ、下記の表5に示すように、上記の原子比(F/C)の値が、参考例16では0.005、実施例17では0.01、実施例18では0.1、実施例19では0.2、参考例20では0.5になっていた。

30

【0073】

そして、上記のように作製した各炭素材料を使用し、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、各負極を作製すると共に、このように作製した各負極を使用して参考例16、実施例17～19、参考例20の各リチウム二次電池を作製した。

【0074】

次いで、上記のようにして作製した参考例16、実施例17～19、参考例20の各リチウム二次電池についても、上記の実施例1のリチウム二次電池の場合と同様にして、保存前の放電容量 Q_0 及び保存後の放電容量 Q_a を測定して自己放電率を求め、その結果を下記の表5に示した。

【0075】

40

【表5】

	第2の炭素材料			自己放電率 (%)
	d ₀₀₂ (nm)	重量比率 (重量%)	F/C	
参考例16	0.3420	10	0.005	13.5
実施例17	0.3420	10	0.01	12.2
実施例1	0.3420	10	0.05	11.0
実施例18	0.3420	10	0.1	11.2
実施例19	0.3420	10	0.2	12.1
参考例20	0.3420	10	0.5	13.2

【0076】

この結果から明らかなように、負極において、芯部となる第1の炭素材料の表面を被覆した第2の炭素材料の表面における炭素に対するフッ素の原子比(F/C)が0.01~0.2の範囲になったものを使用した実施例1, 17~19の各リチウム二次電池は、上記の第2の炭素材料の表面における炭素に対するフッ素の原子比(F/C)が0.005になったものを負極に使用した参考例16のリチウム二次電池や、上記の第2の炭素材料の表面における炭素に対するフッ素の原子比(F/C)が0.5になったものを使用した参考例20のリチウム二次電池に比べて、自己放電率が低くなり、リチウム二次電池における保存特性が向上していた。特に、上記の第2の炭素材料の表面における炭素に対するフッ素の原子比(F/C)が0.05~0.1の範囲になったものを使用した実施例1, 18の各リチウム二次電池においては、自己放電率がさらに低くなって、保存特性がさらに向上していた。

【0077】

(実施例21)

実施例21においては、上記の実施例1のリチウム二次電池における負極の作製において、その芯部に用いる第1の炭素材料として、上記の実施例1の場合と同じ、(002)面の面間隔d₀₀₂が0.3356nm、c軸方向の結晶子の大きさL_cが100nm以上になった天然黒鉛の粉末を用い、この天然黒鉛の粉末をイオウを添加させた熔融状態のピッチ中に浸漬させ、これを取り出して乾燥させた後、これを不活性雰囲気中において1100で2時間焼成して、芯部となる上記の天然黒鉛の粉末の表面を、この天然黒鉛より結晶性が低くイオウが含有された炭素材料で被覆した。

【0078】

そして、上記のように結晶性が低くイオウが含有された炭素材料によって芯部となる天然黒鉛の粉末の表面を被覆したものを、上記の実施例1の場合と同様に、100の温度条件で10分間フッ素ガスと反応させて、上記の結晶性が低くイオウが含有された炭素材料にフッ素を含有させ、芯部となる天然黒鉛の粉末の表面が、天然黒鉛より結晶性が低かつフッ素とイオウとを含有する第2の炭素材料で被覆された炭素材料を得た。

【0079】

そして、このように作製した炭素材料を負極に使用し、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、負極を作製すると共に、この負極を使用して実施例21のリチウム二次電池を作製した。

【0080】

次いで、上記のようにして作製した実施例21のリチウム二次電池についても、上記の実

10

20

30

40

50

施例 1 のリチウム二次電池の場合と同様にして、保存前の放電容量 Q_0 及び保存後の放電容量 Q_a を測定して自己放電率を求め、その結果を下記の表 6 に示した。

【 0 0 8 1 】

【表 6】

	実施例 1	実施例 21
自己放電率 (%)	11.0	10.7

10

【 0 0 8 2 】

この結果から明らかなように、負極において、芯部となる天然黒鉛の粉末の表面を、この天然黒鉛より結晶性が低くかつフッ素とイオウとを含有する第 2 の炭素材料で被覆させた炭素材料を使用した実施例 21 のリチウム二次電池は、第 2 の炭素材料にイオウが含まれていない実施例 1 のリチウム二次電池よりも、さらに自己放電率が低下して、優れた保存特性が得られた。

【 0 0 8 3 】

なお、上記の各実施例においては、直径が 14.2 mm、高さが 50 mm になった円筒型のリチウム二次電池について説明したが、リチウム二次電池の形状や大きさ等については特に限定されず、扁平なコイン形や、角形状等の種々の形状になったリチウム二次電池においても同様の効果が得られる。

20

【 0 0 8 4 】

【発明の効果】

以上詳述したように、この発明におけるリチウム二次電池においては、負極における炭素材料として、フッ素が含有されていない芯部となる第 1 の炭素材料の表面を、この芯部となる第 1 の炭素材料より結晶性が低くかつフッ素が含有された第 2 の炭素材料で被覆したものを、負極の全炭素材料中における上記のフッ素が含有された第 2 の炭素材料の重量比率が 1 ~ 20 重量% の範囲であり、X 線光電子分光法によって求められる上記のフッ素が含有された第 2 の炭素材料の表面における炭素に対するフッ素の原子比 (F/C) が 0.01 ~ 0.2 の範囲となるようにしたため、初期の充電時において、第 1 の炭素材料を被覆している上記の結晶性が低くかつフッ素が含有された第 2 の炭素材料の表面に、リチウムイオンの透過性に優れると共に安定なフッ化リチウムの被膜が形成されるようになり、また結晶性の高い第 1 の炭素材料にフッ素が含有されていないため、この第 1 の炭素材料の結晶構造に乱れが生じることがなかった。

30

【 0 0 8 5 】

この結果、この発明におけるリチウム二次電池においては、充電状態で保存した場合において、上記の結晶性の高い第 1 の炭素材料中におけるリチウムが非水電解液における溶媒等と反応するのが抑制され、電池容量が低下するのが防止されて、リチウム二次電池における保存特性が大きく向上した。

40

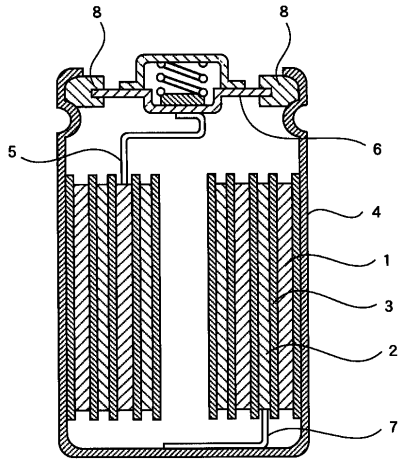
【図面の簡単な説明】

【図 1】この発明の実施例及び比較例において作製したリチウム二次電池の概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極

【 図 1 】



フロントページの続き

- (72)発明者 船橋 淳浩
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
- (72)発明者 能間 俊之
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
- (72)発明者 米津 育郎
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 富士 美香

- (56)参考文献 特開平09-320597(JP,A)
特開平09-147865(JP,A)
特開平08-031404(JP,A)
特開平09-320596(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/58
H01M 4/02
H01M 10/40