

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3613372号

(P3613372)

(45) 発行日 平成17年1月26日(2005.1.26)

(24) 登録日 平成16年11月5日(2004.11.5)

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

F I

H O 1 M 4/02

H O 1 M 4/02

D

H O 1 M 4/58

H O 1 M 4/58

H O 1 M 10/40

H O 1 M 10/40

Z

請求項の数 4 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-93272

(22) 出願日 平成9年4月11日(1997.4.11)

(65) 公開番号 特開平10-284060

(43) 公開日 平成10年10月23日(1998.10.23)

審査請求日 平成15年9月19日(2003.9.19)

(73) 特許権者 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(74) 代理人 100079153

弁理士 祢▲ぎ▼元 邦夫

(72) 発明者 樋口 勇人

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立

マクセル株式会社内

(72) 発明者 植苗 圭一郎

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立

マクセル株式会社内

審査官 木村 孔一

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】

リチウム含有遷移金属カルコゲナイドを活物質とした正極、負極および有機電解液を内填したリチウム二次電池において、負極活物質として粒径9 μm以上の非黒鉛カボンと粒径3 μm以下の黒鉛を使用し、負極の空隙率が15～30体積%であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】

非黒鉛カボンは、層間距離〔 $d_{002}$ 〕が3.5以上で、かつc軸方向の結晶子サイズ〔 $L_c$ 〕が100以下である請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項3】

黒鉛は、層間距離〔 $d_{002}$ 〕が3.4以下で、かつc軸方向の結晶子サイズ〔 $L_c$ 〕が300以上である請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項4】

負極全活物質重量に対して黒鉛が2～30重量%である請求項1～3のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム二次電池に関し、さらに詳しくは、リチウム二次電池の負極活物質の改良に関するものである。

## 【 0 0 0 2 】

## 【従来の技術】

リチウム二次電池の負極活物質としては、一般的に、カーボンが用いられている。このカーボンは、層状構造を有しており、原料を焼成する際の温度により、結晶性が決められ、カーボンの結晶性の高いほど高容量を示すことが知られている。現存する最高の結晶性を有する天然黒鉛の層間距離〔 $d_{002}$ 〕は3.55 Åで、かつc軸方向の結晶子サイズ〔 $L_c$ 〕は1,000 Å以上であり、理論容量372 mA h / g (すなわち、 $C_6Li$ )を示す。

## 【 0 0 0 3 】

しかし、近年の盛んな研究開発により、黒鉛の理論容量をはるかに超える容量を有する非黒鉛カーボンが多数現れてきた。たとえば、フエノール樹脂を約700 °Cで焼成して得られるポリアセン系有機高分子半導体は、カーボン重量あたり850 mA h / gの高容量が(第35回電池討論会要旨集、2B15)、ポリパラフエニレンのような有機高分子化合物を500 ~ 1,500 °Cで焼成して得られるカーボンは、680 mA h / gの高容量が(日経産業新聞、1994年5月2日)、それぞれ得られるとの報告がなされている。この理由としては、非黒鉛カーボンの層間距離〔 $d_{002}$ 〕が天然黒鉛のそれに比べてはるかに大きく、また層構造以外に多くの空孔を有し、そこに多量のリチウムをドープできるため、高容量が得られると考えられている。

## 【 0 0 0 4 】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、一般的に、空孔の多い非黒鉛カーボンは、黒鉛に比べると、真比重が小さい。すなわち、黒鉛の真比重が2.0 g / cc以上であるのに対し、非黒鉛カーボンのそれは1.5 ~ 1.7 g / cc程度である。また、非黒鉛カーボンは、積層構造が少ないために、層面間のすべりによる変形が起こり難く、その粒子の硬度は黒鉛に比べて大きい。したがって、非黒鉛カーボンとバインダを混合しプレスして電極を作製した場合、黒鉛を用いた場合に比べて充填されにくく、そのために、非黒鉛カーボンは重量あたりでは高容量を示すものの、電極体積あたりでは黒鉛より低い容量となってしまう。

## 【 0 0 0 5 】

また、アモルファス構造を有する非黒鉛カーボンは、電気的等方性を示すために、その粒子の導電性が黒鉛のそれに比べて低く、かつ非黒鉛カーボンに多く存在する空孔中のリチウムの拡散速度は、層間のそれに比べると、非常に遅いという欠点を有する。このため、非黒鉛カーボンをリチウム二次電池の負極活物質として用いた場合の電池の負荷特性は、黒鉛を用いた場合に比べて悪くなり、加えて電池容量も低くなる結果となる。

## 【 0 0 0 6 】

したがって、本発明は、リチウム二次電池の負極を改善し、高容量でかつ負荷特性にすぐれたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

## 【 0 0 0 7 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の目的に対し、鋭意検討した結果、負極活物質として特定粒径の非黒鉛カーボンと黒鉛とを併用して、かつ負極の空隙率を特定範囲に設定することにより、高容量でかつ負荷特性にすぐれたリチウム二次電池が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【 0 0 0 8 】

すなわち、本発明は、リチウム含有遷移金属カルコゲナイドを活物質とした正極、負極および有機電解液を内填したリチウム二次電池において、負極活物質として粒径9 μm以上の非黒鉛カーボンと粒径3 μm以下の黒鉛を使用し、負極の空隙率が15 ~ 30体積%であることを特徴とするリチウム二次電池(請求項1)に係るものであり、この二次電池において、とくに、上記の非黒鉛カーボンが、層間距離〔 $d_{002}$ 〕が3.5 Å以上で、かつc軸方向の結晶子サイズ〔 $L_c$ 〕が100 Å以下である構成(請求項2)、上記の黒鉛が、層間距離〔 $d_{002}$ 〕が3.4 Å以下で、かつc軸方向の結晶子サイズ〔 $L_c$ 〕

10

20

30

40

50

が300 以上である構成（請求項3）を、それぞれ好ましい態様としている。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明に用いる黒鉛は、結晶性が高く非常に発達した積層構造を有するため、導電性が高く、かつ300mAh/g以上の高容量を示す。しかし、図1に示すように、黒鉛のみを負極活物質として用いた負極（印）の充電容量は、低結晶性の非黒鉛力 ボンのみを用いた負極（印）のそれに比べて小さい。一方、非黒鉛力 ボンと黒鉛の両者を活物質とする負極（印）の場合、非黒鉛力 ボンだけでなく、黒鉛にも完全に充電されるため、黒鉛が導電助剤としての役割も果たすのに加えて、負極全体の充放電容量にも大きく寄与することができる。

10

【0010】

また、図1に示すように、低結晶性の非黒鉛力 ボンのみを用いた負極の充電電位は、充電末期において非常に低い（Li金属の電位に近い）ため、極板上でLi金属（デンドライト）が析出しやすいという欠点がある。しかし、図1に示すように、非黒鉛力 ボンと黒鉛の両者を用いた負極の充電電位は、非黒鉛力 ボン単体のそれに比べて高くなることが明らかとなった。したがって、非黒鉛力 ボンと黒鉛の両方を用いることによつて、Li金属の析出が起こり難くすることもできる。さらに、図2に示すように、非黒鉛力 ボンと黒鉛の両者を用いた負極（印）の放電容量は、低結晶性の非黒鉛力 ボンのみを用いた負極（印）のそれよりわずかに小さいが、黒鉛のみを負極活物質として用いた負極（印）と比べると、明らかに大きい。

20

【0011】

したがって、非黒鉛力 ボンと黒鉛からなる活物質とすることにより、負極全体の充放電容量を向上することができ、非黒鉛力 ボンのみを用いた場合と比較して、リチウム金属（デンドライト）の発生を抑制できるとともに、高エネルギー密度のリチウム二次電池が得られるものと考えられる。

【0012】

一方、電池の高容量化を達成するには、負極を高密度化、すなわち、体積あたりの容量を増大させる必要がある。ところが、非黒鉛力 ボンはその粒子の硬さゆえに、プレスしても押し潰され難いという問題がある。そのため、非黒鉛力 ボンを用いた負極は、力 ボン自身が持つ空孔（ポア）以外に多くの空隙を有し、密度が低くなってしまう。このため、電解液の負極への浸透にすぐれるものの、単位体積あたりの力 ボンが減少するため、リチウムがド プできる量が制限され、高容量の電池が得られないことになる。

30

【0013】

そこで、本発明者らが検討した結果、非黒鉛力 ボンと黒鉛を負極活物質とする場合に、粒径が9μm以上の非黒鉛力 ボンと、粒径が3μm以下の黒鉛を用い、かつ負極中の空隙量を15～30体積%とすると、非黒鉛力 ボンと黒鉛を用いた場合の上記効果を十分に発揮できることが明らかとなった。

【0014】

すなわち、非黒鉛力 ボンの粒径は、粒子間の空隙を一定体積以上確保して、その空隙内に黒鉛粒子を入り込ませることが必要であり、また非黒鉛力 ボンのみを用いた場合と同等の体積で負極を作製するため、さらには粒径が小さすぎると非黒鉛力 ボンを結着するバインダの必要量が増加してしまうため、体積あたりの力 ボン重量が減り、容量が低下することから、非黒鉛力 ボンの粒径としては、9μm以上であることが必要である。

40

【0015】

なお、非黒鉛力 ボンの粒径があまりに大きすぎると、負極密度の減少および負荷特性の低下を招くことになるため、20μm以下であるのが好ましい。また、このような非黒鉛力 ボンとしては、層間距離〔d<sub>002</sub>〕が3.5 以上で、かつc軸方向の結晶子サイズ〔L<sub>c</sub>〕が100 以下であるものが好ましく、層間距離〔d<sub>002</sub>〕が3.7 以上で、かつc軸方向の結晶子サイズ〔L<sub>c</sub>〕が20 以下であるものがより好ましい。これは、電池の作動電圧が高くなる領域で高容量化が可能となるためである。

50

## 【0016】

黒鉛の粒径は、上記非黒鉛カーボンの粒子間の空隙内に入り込ませるために、 $3\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $3\sim 0.5\mu\text{m}$ 、より好ましくは $2\sim 0.5\mu\text{m}$ とするのがよく、これにより上記構造の負極とすることが可能となり、従来と同等の体積で負極を作製できる。また、このような黒鉛としては、層間距離 $[d_{002}]$ が $3.4$ 以下で、かつ $c$ 軸方向の結晶子サイズ $[L_c]$ が $300$ 以上であるものが好ましく、層間距離 $[d_{002}]$ が $3.37$ 以下で、かつ $c$ 軸方向の結晶子サイズ $[L_c]$ が $350$ 以上であるものがより好ましい。これは、電池の作動電圧が高くなる領域で高容量化が可能となるためである。

## 【0017】

10

本発明においては、上記粒径の非黒鉛カーボンと黒鉛を用いるとともに、負極の空隙率を $15\sim 30$ 体積%の範囲内に規制することが重要である。すなわち、前述のように、非黒鉛カーボンのみを用いた負極では、その粒子の大きさおよび硬度から、負極作製時のプレス時にプレスされにくいため、充填率が低くなる。一方、黒鉛のみを用いた負極では、粒子径が小さいため、粒子同士が近接しすぎて、電解液の浸透が十分得られないことになる。

## 【0018】

本発明者らの検討の結果、上記粒径の非黒鉛カーボンと黒鉛を用いる場合に、負極の空隙率を $15\sim 30$ 体積%、好ましくは $20\sim 25$ 体積%としたときに、電解液の浸透を良好にできるために、充放電に有効な単位体積あたりの活物質量を向上させることができることが明らかとなった。

20

## 【0019】

すなわち、負極の空隙率を $15$ 体積%以上とすると、電解液の浸透性を十分に確保できることにより、負荷特性を向上できるとともに、活物質と電解液との接触面積を大きくすることができる。また、負極の空隙率を $30$ 体積%以下とすることにより、活物質の充填率を向上させることができ、高容量化を図ることができる。なお、本発明にいう空隙率とは、 $(\text{負極体積} - \text{各固相分の真密度の逆数}) / \text{負極体積}$ により、求めることができる。

## 【0020】

本発明において、上記粒径の非黒鉛カーボンと黒鉛との混合割合は、上記の空隙率が得られるものであれば、とくにその範囲は制限されない。一般に、黒鉛粒子表面での電解液分解被膜による不可逆容量の低減を考慮して、全活物質重量に対して黒鉛が $2\sim 30$ 重量%の範囲となるのが望ましい。

30

## 【0021】

本発明において、負極は、たとえば、上記の非黒鉛カーボンと黒鉛を負極活物質とし、必要に応じて電子伝導助剤を添加し、たとえば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、エチレン-プロピレン-ジエンゴムなどのバインダを加え、さらに溶剤を加えて混合して塗料を調製し、この塗料を集電体に塗布し乾燥して、塗膜を形成することにより、作製できる。ただし、負極の作製方法は、上記の方法に限られることなく、他の方法を採用してもよい。

## 【0022】

40

本発明において、正極活物質としては、リチウム含有遷移金属酸化物が用いられ、具体的には、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物（これらは、通常、それぞれ、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ などで表すが、これらの $\text{Li}$ と $\text{Ni}$ の比、 $\text{Li}$ と $\text{Co}$ の比、 $\text{Li}$ と $\text{Mn}$ の比は、化学量論組成からずれている場合が多い）などのリチウム含有複合金属化合物が単独でまたは2種以上の混合物として、あるいはそれらの固溶体として、用いられる。ただし、正極活物質は、これらにのみ限定されることはなく、他のものであつてもよい。

## 【0023】

正極の作製に際しては、上記の正極活物質に、必要により、りん状黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラックなどの電子伝導助剤や、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフル

50

オロエチレン、エチレン - プロピレン - ジエンゴム (EPDM) などのバインダを添加してもよい。正極は、これらの成分を溶剤に溶解または分散させて調製した塗料を集電体に塗布し乾燥して、集電体上に正極活物質を含有する塗膜を形成することにより、作製される。ただし、正極の作製方法は、上記の方法に限られることなく、他の方法を採用してもよい。

#### 【0024】

本発明において、正極と負極における活物質の量比としては、正極活物質の種類によっても異なるが、たとえば、正極活物質としてリチウムコバルト酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ ) を用いる場合、正極活物質 / 負極活物質 (非黒鉛カボネと黒鉛) = 1.8 ~ 2.8 (重量比) であるのが好ましい。

10

#### 【0025】

本発明において、正極および負極用の塗料を集電体に塗布する方法としては、たとえば、押し出しコタ、リバ スロ ラ、ドクタ プレ ドなどをはじめ、各種の塗布方法を採用することができる。また、上記の集電体としては、アルミニウム、ステンレス鋼、チタン、銅などの金属の網、パンチドメタル、エキスパンドメタル、フオ ムメタル、箔などが用いられる。

#### 【0026】

本発明において、有機電解液の溶媒としては、とくに限定されないが、鎖状エステルを主溶媒として用いるのが好ましい。このような鎖状エステルとしては、たとえば、ジメチルカボネ ト (DMC)、ジエチルカボネ ト (DEC)、メチルエチルカボネ ト (MEC)、エチルアセテ ト (EA)、プロピオン酸メチル (PM) などの鎖状の COO - 結合を有する有機溶媒が挙げられる。この鎖状エステルが電解液の主溶媒であるとは、この鎖状エステルが全電解液溶媒中の 50 体積 % より多い体積を占めることを意味しており、とくに 65 体積 % 以上、さらに 70 体積 % 以上を占めているのが好ましく、最も好ましくは 75 体積 % 以上を占めているのがよい。

20

#### 【0027】

上記の鎖状エステルを主溶媒にするのが好ましい理由は、鎖状エステルが全電解液溶媒中の 50 体積 % を超えると、電池特性、とくに低温特性が改善されるためである。ただし、電解液溶媒は、上記の鎖状エステルのみで構成するよりも、電池容量の向上を図るため、上記の鎖状エステルに誘電率の高いエステル (誘電率 30 以上のエステル) を混合して用いるのが好ましい。

30

#### 【0028】

この誘電率の高いエステルの全電解液溶媒中に占める量は、10 体積 % 以上、とくに 20 体積 % 以上が好ましい。10 体積 % 以上になると、容量の向上が明確に発現され、20 体積 % 以上になると容量の向上がより一層明確に発現される。ただし、誘電率の高いエステルが多くなりすぎると、電池の放電特性が低下する傾向があり、誘電率の高いエステルの全電解液溶媒中で占める量は、その上限として、40 体積 % 以下であるのが好ましく、より好ましくは 30 体積 % 以下、さらに好ましくは 25 体積 % 以下であるのがよい。

#### 【0029】

上記の誘電率の高いエステルとしては、たとえば、エチレンカボネ ト (EC)、プロピレンカボネ ト (PC)、ブチレンカボネ ト (BC)、ガンマ ブチロラクトン (BL)、エチレングリコ ルサルファイト (EGS) などが挙げられ、とくにエチレンカボネ ト、プロピレンカボネ トなどの環状構造のものが好ましく、とりわけ環状のカボネ トが好ましい。具体的には、エチレンカボネ トが最も好ましい。

40

#### 【0030】

上記の誘電率の高いエステル以外に、たとえば、1, 2 - ジメトキシエタン (DME)、1, 3 - ジオキソラン (DO)、テトラヒドロフラン (THF)、2 - メチル - テトラヒドロフラン (2-Me-THF)、ジエチルエテル (DEE) などを併用してもよい。そのほか、アミンイミド系有機溶媒や、含硫黄または含フツ素系有機溶媒なども用いることができる。

50

## 【0031】

有機電解液の電解質としては、たとえば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$  ( $n \geq 2$ ) などが単独でまたは2種以上混合して用いられる。これらの中でも、 $\text{LiPF}_6$  や  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$  などは充放電特性が良好なため、とくに好ましい。有機電解液中における電解質の濃度は、とくに限定されないが、通常は0.3～1.7モル/リットル、好ましくは0.4～1.5モル/リットルであるのがよい。

## 【0032】

10

本発明のリチウム二次電池は、電池缶内に、上記したようなりチウム含有遷移金属カルコゲナイドを活性物質とした正極、上記した特定粒径の非黒鉛カーボンと黒鉛を活性物質とした負極、ならびに上記した有機電解液を内填した構成をとるものであつて、上記の正極と負極との間には適宜のセパレータが介装される。このセパレータとしては、強度が十分でしかも電解液を多く保持できるものがよく、この点から、厚さが10～50 $\mu\text{m}$ で、開口率が30～70%であるポリプロピレン製またはポリエチレン製のセパレータが好ましい。

## 【0033】

## 【実施例】

つぎに、本発明の実施例を記載して、より具体的に説明する。

## 【0034】

20

## 実施例1

非黒鉛カーボンとして、フェノール樹脂を1,100で焼成したバルクカーボンを粉砕して得た粒径10 $\mu\text{m}$ の粉末( $d_{0.02}$ :3.8、 $L_c$ :12)を用い、黒鉛として、石油ピッチを3,000で焼成したバルクカーボンを粉砕して得た粒径1 $\mu\text{m}$ の粉末( $d_{0.02}$ :3.37、 $L_c$ :360)を用いた。この非黒鉛カーボンと黒鉛を重量比90:10で混合して負極活性物質とし、バインダとしてポリフッ化ビニリデン(PVDF)、溶媒としてN-メチル-2-ピロリドンを用いて、負極合剤を調製し、銅箔の両面に塗布した。これを乾燥したのち、40 $\text{Kg}/\text{cm}^2$ でカレンダーロールプレスして、シート負極とした。このようにして得たシート負極の空隙率は23体積%であつた。

## 【0035】

30

つぎに、このシート負極を作用極とし、対極および参照極にリチウム箔を用いて、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートの重量比1:1の混合溶媒に $\text{LiPF}_6$ を1モル/リットルの濃度に溶解した溶液を有機電解液として、モデルセルを作製した。

## 【0036】

## 実施例2

負極活性物質において、非黒鉛カーボンとして、フェノール樹脂を1,100で焼成したバルクカーボンを粉砕して得た粒径20 $\mu\text{m}$ の粉末( $d_{0.02}$ :3.8、 $L_c$ :12)を用い、シート負極の空隙率を21体積%とした以外は、実施例1と同様にして、モデルセルを作製した。

## 【0037】

40

## 実施例3

負極活性物質において、黒鉛として、石油ピッチを3,000で焼成したバルクカーボンを粉砕して得た粒径3 $\mu\text{m}$ の粉末( $d_{0.02}$ :3.37、 $L_c$ :360)を用い、シート負極の空隙率を24体積%とした以外は、実施例1と同様にして、モデルセルを作製した。

## 【0038】

## 実施例4

負極活性物質において、非黒鉛カーボンとして、石油ピッチを800で焼成したバルクカーボンを粉砕して得た粒径10 $\mu\text{m}$ の粉末( $d_{0.02}$ :3.54、 $L_c$ :17)を用い、シート負極の空隙率を26体積%とした以外は、実施例1と同様にして、モデルセ

50

ルを作製した。

【0039】

実施例 5

非黒鉛カボンと黒鉛を重量比 70 : 30 で混合したものを負極活物質とし、シート負極の空隙率を 22 体積%とした以外は、実施例 1 と同様にして、モデルセルを作製した。

【0040】

比較例 1

負極活物質において、黒鉛を使用せず、そのぶん非黒鉛カボンの使用量を増やし、シート負極の空隙率を 35 体積%とした以外は、実施例 1 と同様にして、モデルセルを作製した。

10

【0041】

比較例 2

負極活物質において、非黒鉛カボンを使用せず、そのぶん黒鉛の使用量を増やし、シート負極の空隙率を 10 体積%とした以外は、実施例 1 と同様にして、モデルセルを作製した。

【0042】

比較例 3

負極活物質において、粒径 10  $\mu\text{m}$  の非黒鉛カボンに代えて、粒径 4  $\mu\text{m}$  の非黒鉛カボンを用い、シート負極の空隙率を 27 体積%とした以外は、実施例 1 と同様にして、モデルセルを作製した。

20

【0043】

比較例 4

負極活物質において、粒径 1  $\mu\text{m}$  の黒鉛に代えて、粒径 10  $\mu\text{m}$  の黒鉛を用い、シート負極の空隙率を 33 体積%とした以外は、実施例 1 と同様にして、モデルセルを作製した。

【0044】

比較例 5

カレンダーロールプレス圧を 15  $\text{Kg}/\text{cm}^2$  とし、シート負極の空隙率を 34 体積%とした以外は、実施例 1 と同様にして、モデルセルを作製した。

【0045】

比較例 6

カレンダーロールプレス圧を 90  $\text{Kg}/\text{cm}^2$  とし、シート負極の空隙率を 13 体積%とした以外は、実施例 1 と同様にして、モデルセルを作製した。

30

【0046】

上記の実施例 1 ~ 5 および比較例 1 ~ 6 の各モデルセルについて、0 V 対  $\text{Li}/\text{Li}^+$  まで充電したのち、0.5  $\text{mA}/\text{cm}^2$  の電流密度で 1.5 V まで放電させたときの電極体積あたりの放電容量、5  $\text{mA}/\text{cm}^2$  での 0.5  $\text{mA}/\text{cm}^2$  の場合に対する放電容量維持率（負荷特性）、ならびに初回充放電における不可逆容量（リテンション）の放電容量に対する割合を示した。これらの結果は、下記の表 1 に示されるとおりであつた。

【0047】

40

表 1

	放電容量 (mA h / c c)	負荷特性 (%)	リテンション (%)
実施例 1	5 5 9	9 3	2 9
実施例 2	5 4 3	9 2	3 1
実施例 3	5 2 8	9 0	3 1
実施例 4	5 0 1	9 2	2 8
実施例 5	5 7 3	9 5	3 4
比較例 1	4 2 4	7 3	4 0
比較例 2	5 2 0	6 5	6 0
比較例 3	4 6 6	7 9	2 8
比較例 4	4 3 5	8 2	2 6
比較例 5	4 0 7	8 1	3 7
比較例 6	4 6 6	7 5	3 0

## 【 0 0 4 8 】

上記の表 1 から明らかなように、負極活物質として非黒鉛カ ボンと黒鉛を使用した実施例 1 ~ 5 では、黒鉛を添加していない比較例 1 に比べて、体積あたりの放電容量 (mA h / c c) が増加し、さらに黒鉛の効果が加わって負荷特性が著しく向上していることがわかる。

## 【 0 0 4 9 】

これに対し、黒鉛のみからなる比較例 2 では、容量は同程度であるが、粒子間の空隙が少なくなるため、負荷特性およびリテンションが低下している。また、粒径が 4  $\mu$ m の非黒鉛カ ボンを用いた比較例 3 では、それを結着するバインダ量が他に比べて多くなるため、負極合剤に対する活物質密度 (カ ボン密度) が低くなり、体積あたりの放電容量が小さくなり、負荷特性も低下している。さらに、粒径が 10  $\mu$ m の黒鉛を用いた比較例 4 では、負極の空隙率ほほとんど増加せず、放電容量は低いものとなつている。また、非黒鉛カ ボンと黒鉛を活物質とした負極であつても、プレス圧の設定により空隙率を大きくしすぎた比較例 5 では、体積あたりの容量が低下し、逆に空隙率を小さくしすぎた比較例 6 では、電極の吸液性が低下するため、負荷特性が悪くなつている。

## 【 0 0 5 0 】

## 【 発明の効果 】

以上のように、本発明は、粒径 9  $\mu$ m 以上の非黒鉛カ ボンと粒径 3  $\mu$ m 以下の黒鉛を負極活物質として使用し、かつ負極の空隙率を 15 ~ 30 体積 % に設定したことにより、非黒鉛カ ボン、黒鉛のみからなる負極活物質では困難であつた負極の高密度化が容易となり、高容量で負荷特性およびリテンションにすぐれる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 】

10

20

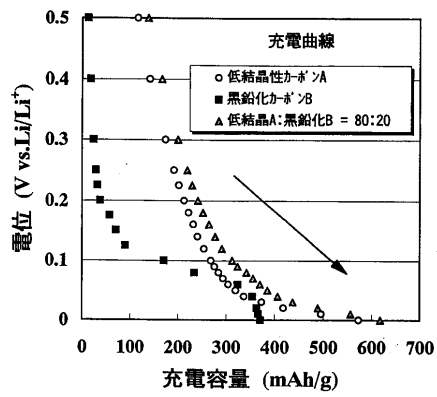
40

50

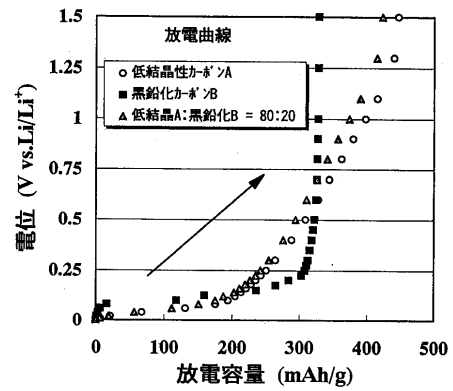
【図 1】Li に対する充電電位と充電容量との関係を示す特性図である。

【図 2】Li に対する放電電位と放電容量との関係を示す特性図である。

【図 1】



【図 2】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平06-295744(JP,A)  
特開平09-063586(JP,A)  
特開平07-192724(JP,A)  
特開平09-027316(JP,A)  
特開平10-255766(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

H01M 4/02

H01M 4/58