(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2012-114201
(P2012-114201A)
(43)公開日　平成24年6月14日(2012.6.14)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
H01G	***9/058***	***(2006.01)***	H01G	9/00	301A	5E078
H01G	***9/038***	***(2006.01)***	H01G	9/00	301D	5H029
H01M	***4/587***	***(2010.01)***	H01M	4/58	103	5H050
H01M	***10/0566***	***(2010.01)***	H01M	10/00	111	
H01M	***10/0585***	***(2010.01)***	H01M	10/00	117	

審査請求 未請求　請求項の数 4　ＯＬ　（全 12 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2010-261142 (P2010-261142)
(22)出願日　平成22年11月24日 (2010.11.24)

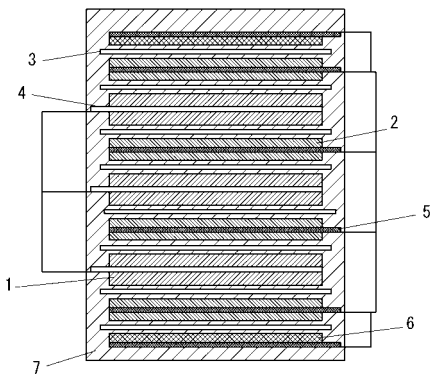
(71)出願人　000134257
ＮＥＣトーキン株式会社
宮城県仙台市太白区郡山６丁目７番１号
(72)発明者　宮川　里咲
宮城県仙台市太白区郡山六丁目７番１号
ＮＥＣトーキン株式会社内

Ｆターム(参考)　5E078 AA03 AB06 AB12 BA13 BA18 BA26 BA38 BA44 BA47 BA52 BA53 BA62 BA73 DA04 DA05 DA06 FA04 FA12 FA13 FA25
5H029 AJ02 AJ07 AJ14 AK03 AK06 AK08 AL07 AM03 AM04 AM05 AM07 BJ04 BJ12 CJ15 HJ05 HJ13 HJ19

最終頁に続く

(54)【発明の名称】蓄電デバイス

(57)【要約】　（修正有）
【課題】負極活物質に黒鉛材料を用いる際に生じる電解液の分解を抑制し、高エネルギー、高出力の蓄電デバイスを低コストで提供する。
【解決手段】負極中に含まれる負極活物質に、Ｘ線回折の測定によって得られるＩ（１１０）面／Ｉ（００４）面の強度比が０．０１以上０．７以下の黒鉛材料を用いる。該材料の５０％体積累積径は１．１～２０μｍであり、リチウムイオンが１００ｍＡｈ／ｇ以上ドープされる。電解液は少なくともプロピレンカーボネートが含まれている。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
リチウムイオンを含有する非水系電解液と、リチウム供給源と、アニオンまたはカチオンを可逆的に担持可能な正極活物質を含む正極と、リチウムイオンを可逆的にドープ可能な負極活物質を含む負極を備え、セパレータを介して前記正極と前記負極を交互に積層するユニットで構成され、前記ユニットを封入したセル内に前記リチウム供給源が配置され、前記リチウム供給源から前記負極へリチウムイオンイオンをドープした蓄電デバイスであって、前記負極中に含まれる前記負極活物質は、Ｘ線回折の測定によって得られるＩ（１１０）面／Ｉ（００４）面の強度比が０．０１以上０．７以下の黒鉛材料であることを特徴とする蓄電デバイス。
【請求項２】
前記負極活物質はリチウムイオンを１００ｍＡｈ／ｇ以上ドープした黒鉛材料であることを特徴とする請求項１に記載の蓄電デバイス。
【請求項３】
前記非水系電解液中には少なくともプロピレンカーボネートが含まれることを特徴とする請求項１または２に記載の蓄電デバイス。
【請求項４】
前記黒鉛材料は、５０％体積累積径（Ｄ５０）が１．１μｍ以上２０μｍ以下であることを特徴とする請求項１から３のいずれか１項に記載の蓄電デバイス。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ハイブリットキャパシタまたは二次電池と呼ばれる蓄電デバイスに関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、大電流を必要とするハイブリッド自動車などにおける駆動用としてのハイパワー用途や電力補助供給源として、蓄電デバイスに対する期待が高まっている。
【０００３】
これらの用途として最近では、正極に電気二重層キャパシタに用いられるような分極性電極を使用し、負極にリチウムイオンを吸蔵（以下、「ドープ」と表記する場合がある。）、脱離しうる炭素材料を使用したリチウムイオンキャパシタやハイブリッドキャパシタと呼ばれる蓄電デバイスが提案されている。このリチウムイオンキャパシタは、負極にあらかじめリチウムイオンを吸蔵させて、リチウムイオンキャパシタの電圧（正極電位と負極電位の電位差）を高くすることで、高耐電圧化、高エネルギー密度化できるという特長を有している。
【０００４】
また、リチウムイオンのドープ技術は、リチウムイオン二次電池にも応用可能であり、負極にリチウムイオンをドープすることで、リチウムを含まない高容量化合物を正極活物質に用いることが可能になり、正極活物質自体にリチウムイオンを吸蔵、脱離させる化学反応を伴わないことから、充放電サイクルに優れた蓄電デバイスを提供することが出来る。
【０００５】
リチウムイオンキャパシタの負極中に含まれる負極活物質として、ハードカーボンなど比較的結晶性の低い炭素材料を使用する技術が特許文献１および特許文献２で開示されている。しかし、ハードカーボンは不可逆容量が大きいため、リチウムイオン量を多くドープする必要がある。また、ハードカーボンは他の黒鉛材料と比べ高コストである。さらに、リチウムイオンキャパシタは更なる高エネルギー密度化が望まれている事から、高いエネルギー密度、高出力密度を有する黒鉛材料の使用が期待される。
【０００６】
高いエネルギー密度、高出力密度を有する黒鉛材料として、特許文献３には００２面の

平均格子面間隔が０．３３５～０．３３７ｎｍの黒鉛を負極活物質として使用する技術が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００７】

【特許文献１】国際公開第２０００／０７２５５号

【特許文献２】国際公開第２００３／００３３９５号

【特許文献３】特開２００８－１０３５９６号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

しかし、特許文献３のようにリチウムイオン電池の負極活物質などで使用されている黒鉛材料は、通常リチウムイオンキャパシタの電解液で用いている高沸点のプロピレンカーボネート溶媒を使用してリチウムイオンをドープすると、負極でプロピレンカーボネートが分解し、リチウムイオンキャパシタの容量が発現しないといった問題点がある。以上から、本発明が解決しようとする課題は、負極活物質に黒鉛材料を使用する際に生じる電解液の分解を抑制し、高エネルギー、高出力の蓄電デバイスを低コストで提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

上記の課題を解決するため、本発明による蓄電デバイスは、リチウムイオンを含有する非水系電解液と、リチウム供給源と、アニオンまたはカチオンを可逆的に担持可能な正極活物質を含む正極と、リチウムイオンを可逆的にドープ可能な負極活物質を含む負極を備え、セパレータを介して前記正極と前記負極を交互に積層するユニットで構成され、ユニットを封入したセル内にリチウム供給源が配置され、リチウム供給源から負極へリチウムイオンをドープした蓄電デバイスであって、負極中に含まれる負極活物質は、Ｘ線回折の測定によって得られるＩ（１１０）面／Ｉ（００４）面の強度比が０．０１以上０．７以下の黒鉛材料を用いることを特徴とする。

【００１０】

ここで、負極活物質はリチウムイオンを１００ｍＡｈ／ｇ以上ドープした黒鉛材料としてもよい。

【００１１】

また、前記非水系電解液中には少なくともプロピレンカーボネートが含まれていてもよい。

【００１２】

また、黒鉛材料の５０％体積累積径（Ｄ５０）は１．１μｍ以上２０μｍ以下であってもよい。

【発明の効果】

【００１３】

本発明によれば、Ｘ線回折の測定によって得られるＩ（１１０）面／Ｉ（００４）面の強度比が０．０１以上０．７以下である黒鉛材料を負極活物質として用いることで、電解液にプロピレンカーボネート溶媒を用いても分解は起こらず、高エネルギー密度、高出力密度の低コスト蓄電デバイスが得られる。リチウムイオンを１００ｍＡｈ／ｇ以上ドープした黒鉛材料を用いることで、さらに蓄電デバイスの高エネルギー密度化、高出力化が図ることができる。また、非水系電解液に沸点の高いプロピレンカーボネートを使用することで、耐熱性の高い蓄電デバイスが得られる。また、黒鉛材料の５０％体積累積径（Ｄ５０）を１．１μｍ以上２０μｍ以下とすることで、黒鉛粒子間において導通し易くなり、さらに高出力の蓄電デバイスを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【００１４】

【図１】本発明による蓄電デバイスの構造を示す断面図である。
【発明を実施するための形態】
【００１５】
本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。
【００１６】
本発明による蓄電デバイスは、リチウムイオンを含有する非水系電解液と、リチウム供給源と、アニオンまたはカチオンを可逆的に担持可能な正極活物質を含む正極と、リチウムイオンを可逆的にドープ可能な負極活物質を含む負極を備え、セパレータを介して前記正極と前記負極を交互に積層するユニットで構成され、ユニット封入したセル内部にリチウム供給源を配置させ、リチウム供給源から負極へリチウムイオンをドープさせた蓄電デバイスである。
【００１７】
図１は、本発明による蓄電デバイスの構造を示す断面図である。集電体を除く正極の片面１には、アニオンまたはカチオンを可逆的に担持可能な正極活物質を含む電極を用いる。電荷を取り出すための正極集電体４の両面に、集電体を除く正極の片面１を配置して正極とする。集電体を除く負極の片面２には、リチウムイオンを可逆的にドープ可能な負極活物質を含む電極を用いる。正極と同様に電荷を取り出すための負極集電体５の両面に、集電体を除く負極の片面２を配置して負極とする。この負極と正極を、セパレータ３を介して負極が最外部になるように交互に積層してユニットを構成する。このユニットにリチウム供給源６を配置して容器に収容し、リチウムイオンを含有する非水系溶液である電解液７をユニットに含浸させたのち密閉する。最後にリチウム供給源から負極へリチウムイオンをドープさせることにより、本発明による蓄電デバイスが得られる。
【００１８】
ここで、負極の主成分である負極活物質は、リチウムイオンを可逆的にドープできる物質から形成される。例えば、リチウムイオン二次電池の負極に用いられる人造黒鉛や天然黒鉛などの黒鉛材料や、難黒鉛化炭素材料、コークスなどの炭素材料、ポリアセン系物質等を挙げることができるが、低抵抗化や低コスト化を考慮すると、好ましくは黒鉛材料がよい。
【００１９】
本発明による蓄電デバイスでは、負極活物質にはＸ線回折の測定によって得られるＩ（１１０）面／Ｉ（００４）面の強度比が０．０１以上０．７以下の黒鉛材料を用いる。黒鉛材料のＩ（１１０）面、Ｉ（００４）面は粉末Ｘ線回折装置を用いて、学振法（日本学術振興会第１１７委員会、炭素１９６３［Ｎｏ．３６］）に準じて測定する。Ｘ線回折にて得られた黒鉛材料のＩ（１１０）面／Ｉ（００４）面の強度比が０．７より大きい場合はエッジ面が多く、ドープにおいて溶媒の分解が起こるため、蓄電デバイスの容量は低下し抵抗は高くなる。また、Ｉ（１１０）面／Ｉ（００４）面が０．０１より小さい場合はリチウムイオンをドープできずに容量が得られない。負極活物質を上述の構成により溶媒の分解を抑制することで、高エネルギー密度を有する低コストの黒鉛材料を使用することが可能となり、高エネルギーかつ高出力の蓄電デバイスが得られる。
【００２０】
さらに、負極に含まれる負極活物質を、５０％体積累積径（Ｄ５０）が１．１μｍ以上２０μｍ以下と小さくしても良い。ここで、５０％体積累積径（Ｄ５０）は、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定する。５０％体積累積径（Ｄ５０）を２０μｍ以下に小さくすることによりリチウムイオンのドープが均一に行われて電解液の分解が抑制されるとともに、電解液中のリチウムイオンの拡散抵抗が低減して高出力が得られる。２０μｍより粒径が大きいと、薄い電極を均一に作製できず出力が低下する。また、粒径が１．１μｍより小さい場合には、リチウムイオンのドープ量が過剰になり電解液が分解しやすくなる。なお、負極活物質の形状は、例えば、球状、燐片状等があるが、どのような形状であっても構わない。
【００２１】

リチウムイオンを含有する非水系の溶液から構成される電解液の溶媒には、少なくともプロピレンカーボネートが含まれる。それ以外に、例えばエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ－ブチルラクトン、アセトニトリル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、塩化メチレン、スルホラン等、これらの溶媒を２種類以上混合した混合溶媒も用いることができる。また、ビニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート等の添加剤が０．０１から０．５ｍｏｌ／Ｌ程度添加されていても構わない。

【００２２】

また、上記溶媒に溶解させる電解質は、電離してリチウムイオンを生成するものであれば良く、例えば、ＬｉＩ、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiBF_4$、$LiPF_6$等が挙げられる。これらの溶質は、上記溶媒中に０．５ｍｏｌ／Ｌ以上とすることが好ましく、０．５ｍｏｌ／Ｌ以上１．５ｍｏｌ／Ｌ以下の範囲内とすることが更に好ましい。

【００２３】

正極の主成分である正極活物質は、アニオンまたはカチオンを可逆的に担持できる物質から形成される。例えば、分極性を有するフェノール樹脂系活性炭、ヤシガラ系活性炭、石油コークス系活性炭やポリアセンなどの炭素材料を用いることができる。また、リチウムイオン二次電池の正極材料なども用いることができる。

【００２４】

正極に含まれる正極活物質は、５０％体積累積径（Ｄ５０）が１０μｍ以下であることが好ましい。１０μｍより粒径が大きいと、薄い電極を均一に作製できない恐れがある。なお、粒径の下限は、技術的に可能であれば特に問わない。正極活物質の形状は、球状、柱状等があるが、どのような形であってもよい。なお、正極および負極活物質の５０％体積累積径（Ｄ５０）は、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定できる。

【００２５】

正極および負極には、必要により導電助剤やバインダ添加される。導電助剤としては、黒鉛、カーボンブラック、ケッチェンブラック、気相成長カーボンやカーボンナノチューブなどが挙げられ、特にカーボンブラック、黒鉛が好ましい。バインダとしては、例えば、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）等のゴム系バインダやポリ四フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素系樹脂やアクリル系樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を用いることができる。

【００２６】

負極集電体の厚みは、５μｍ以上４０μｍ以下であることが最も好ましい。５μｍより薄くなると電極作製時の作業性が低下し、電極を作製できない。また、４０μｍより厚くなると、ユニットあたりの集電体体積が大きくなり、エネルギー密度は低下する。さらに負極へのリチウムイオンのドープは遅くなり、ドープにムラが生じる。

【００２７】

リチウム供給源の集電体および負極集電体の材質としては、一般にリチウムイオン二次電池などに使用されている種々の材質を用いることができ、ステンレス、銅、ニッケル等をそれぞれ用いることができる。また、集電体には圧延箔や電解箔を用いることができ、貫通孔の有無は問わない。貫通孔を有する負極集電体には、例えばパンチングメタルやエキスパンドメタル等の貫通孔を有する金属箔が用いられ、貫通孔の形態、数、サイズ等は特に限定されない。また、貫通孔を有する負極集電体は、エッチング処理、特に電解エッチング処理、レーザー処理などで製造されるが、特に限定されない。

【００２８】

正極集電体の厚みは、薄い方が好ましく、５μｍ以上４０μｍ以下の厚みが最も好ましい。５μｍより薄くなると電極作製時に作業性が低下し、電極を作製できない。また、４０μｍより厚くなると、電極ユニットあたりの集電体体積が大きくなり、エネルギー密度が低下する。さらに負極へのリチウムイオンのドープは遅くなり、ドープにムラが生じる。

【００２９】

正極集電体にはアルミニウム、ステンレス等を用いることができる。集電体にはアルミエッチング箔のエッチング処理、ケミカル処理等いずれのものでも使用でき、貫通孔の有無は問わない。

【００３０】

集電体上の片面もしくは両面の負極及び正極は、例えば、活物質を含む電極塗料を作製し、それを集電体に塗工する方法や、活物質を含むシート電極を作製して集電体に貼りつける等の方法があるが、負極においては負極活物質が、正極においては正極活物質がそれぞれ含まれている電極であれば、どのような手段によるものでも構わない。また、負極及び負極は、集電体に対して片面塗工、両面塗工どちらであっても構わない。さらに、正極及び負極の厚みは、特に問わない。

【００３１】

集電体を除く負極または正極の厚み比や重量比、容量比は、特に限定されない。

【００３２】

リチウムイオン供給源には、リチウム金属あるいはリチウム－アルミニウム合金のように、リチウムイオンを供給できる物質を使用することができる。リチウム供給源のサイズは、負極と同サイズもしくはそれより縦横に１～２ｍｍ小さいことが好ましい。厚みはリチウムイオンのドープ量によって変更することができるが、好ましくは５μｍ～４００μｍであるころが好ましい。４００μｍより厚くすると、リチウム供給源が残存し、安全性に問題が生じる恐れがある。５μｍより薄くすると、取り扱いが難しくなる。

【００３３】

本発明において、あらかじめ負極にリチウムをドープさせる手段は特に限定されない。例えば、負極とリチウム金属を物理的に短絡させる方法でも、または電気化学的にドープさせる方法のいずれでもよい。リチウムイオンのドープ量は負極活物質によって異なるため特に限定されないが、好ましくは１００ｍＡｈ／ｇ以上６５０ｍＡｈ／ｇ以下であることが好ましい。６５０ｍＡｈ／ｇより多いと、高温試験において安全性に欠ける。１００ｍＡｈ／ｇ未満では抵抗が高くなり、さらに長期試験において劣化する恐れがある。

【００３４】

リチウム供給源の配置場所は、ユニットを封入したセル内であれば、ユニット最外部の負極と対向した箇所の片側もしくは両側に積層しても、ユニットと平行に配置しても構わない。リチウム供給源は、２箇所以上配置すると、リチウムイオンのドープ時間はさらに短くなり、均一にドープされる。そのため、複数のユニットを積層し、各ユニットの最外部全てにリチウム供給源を積層しても構わない。

【００３５】

ユニットとは、負極が最外部になるように、セパレータを介して正極と負極が交互に積層されたものであり、負極は２枚以上、正極は１枚以上積層されたものをいう。ユニットは規定する容量に合わせて、何枚ずつであっても構わない。また、ユニット中の負極および正極の枚数を少なくして、複数のユニットを積層しても構わない。

【００３６】

セルとは、アルミラミネートやアルミケースなど水分が混入しないように封入することが可能な容器や袋などの中に、上記ユニットと電解液及びリチウム供給源を封入した構造体であり、容器や袋の構造、材質は特に問わないが、出来る限り軽量であることが好ましい。

【実施例】

【００３７】

以下に本発明の実施例を詳述する。

【００３８】

（実施例１）

Ｄ５０が１７μｍ、Ｘ線回折により測定したＩ（１１０）面／Ｉ（００４）面の強度比が０．６の人造黒鉛を８８重量部、黒鉛６重量部、ＳＢＲ５重量部、カルボキシメチルセルロース４重量部、水２００重量部を混合して、負極スラリーを得た。

【００３９】
次いで、得られた負極スラリーを、厚さ２０μｍのケミカルエッチング銅箔の両面に、片面の塗布厚が２５μｍとなるよう塗工し、乾燥後プレスして、厚さ７０μｍの負極を得た。
【００４０】
Ｄ５０が３μｍの活性炭９２重量部、黒鉛８重量部、ＳＢＲ３重量部、カルボキシメチルセルロース３重量部、水２００重量部を混合したものを、厚み２５μｍの貫通アルミ箔の両面に片面の塗布厚が２０μｍとなるよう塗工し、乾燥後プレスして、厚さ６５μｍの正極を得た。
【００４１】
上記で得られた電極を、その活物質が塗布されている部分の電極面積が６ｃｍ^{2}となるように、正極を２枚、負極を３枚切り出した。
【００４２】
次いで、負極と正極の間に厚さ３０μｍのセルロール系セパレータを介して、負極、正極、負極の順に積層して、ユニットを作製した。
【００４３】
作製したユニットは、真空乾燥機で１３０℃、６時間減圧処理した後、ユニットの最外部の両側にそれぞれ１枚のリチウム金属を負極に対向させて配置してからアルミラミネートフィルムで形成した容器に入れた。
【００４４】
エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートを、１対１の割合で混合した混合溶媒に、１ｍｏｌ／ＬのＬｉＰＦ$_6$を溶かした非水電解液をアルミラミネートフィルムで形成した容器内に注入してから密閉し、蓄電デバイスを作製した。
【００４５】
作製した蓄電デバイスは、リチウム金属から負極に３５０ｍＡｈ／ｇのリチウムイオンがドープされるように定電圧放電を行った。
【００４６】
上記の状態で、定電流定電圧にて３．８Ｖで充電を１時間行い、セル電圧が２．２Ｖになるまで１２ｍＡまたは１２０ｍＡで放電して、放電容量を測定した。また、放電時の電圧降下より内部抵抗を算出した。
【００４７】
（実施例２）
Ｄ５０が１３μｍ、Ｘ線回折により測定したＩ（１１０）面／Ｉ（００４）面の強度比が０．０５の天然黒鉛材料を８８重量部、黒鉛６重量部、ＳＢＲ５重量部、カルボキシメチルセルロース４重量部、水２００重量部を混合して、負極スラリーを得た。
【００４８】
次いで、得られた負極スラリーを、２０μｍのケミカルエッチング銅箔の両面に片面の塗布厚が２０μｍとなるよう塗工し、乾燥後プレスして、厚さ６０μｍの負極を得た。
【００４９】
Ｄ５０が２μｍの活性炭９２重量部、黒鉛８重量部、ＳＢＲ３重量部、カルボキシメチルセルロース３重量部、水２００重量部を混合したものを厚み２５μｍの貫通アルミ箔の両面に片面の塗布厚が２０μｍとなるよう塗工し、乾燥後プレスして、厚さ６５μｍの正極を得た。
【００５０】
上記で得られた電極を、その活物質が塗布されている部分の電極面積が６ｃｍ^{2}となるように、正極を２枚、負極を３枚切り出した。
【００５１】
次いで、負極と正極の間に厚さ３０μｍのセルロール系セパレータを介して、負極、正極、負極の順に積層して、ユニットを作製した。
【００５２】

作製したユニットは、真空乾燥機で１３０℃、６時間減圧処理した後、ユニットの最外部の両側にそれぞれ１枚のリチウム金属を負極に対向させて配置してからアルミラミネートフィルムで形成した容器に入れた。

【００５３】

エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートを、１対１の割合で混合した混合溶媒に、１ｍｏｌ／ＬのＬｉＰＦ$_6$を溶かした非水電解液をアルミラミネートフィルム内に注入してから密閉し、蓄電デバイスを作製した。

【００５４】

作製した蓄電デバイスは、リチウム金属から負極に３５０ｍＡｈ／ｇのリチウムイオンがドープされるように定電圧放電を行った。

【００５５】

上記の状態で、定電流定電圧にて３．８Ｖで充電を１時間行い、セル電圧が２．２Ｖになるまで１２ｍＡまたは１２０ｍＡで放電して、放電容量を測定した。また、放電時の電圧降下より内部抵抗を算出した。

【００５６】

（比較例１）

Ｄ５０が１１μｍ、Ｘ線回折により測定したＩ（１１０）面／Ｉ（００４）面の強度比が０．７５の人造黒鉛材料を８８重量部、黒鉛６重量部、ＳＢＲ５重量部、カルボキシメチルセルロース４重量部、水２００重量部を混合して、負極スラリーを得た。

【００５７】

次いで、得られた負極スラリーを、２０μｍのケミカルエッチング銅箔の両面に片面の塗布厚が２０μｍとなるよう塗工し、乾燥後プレスして、厚さ６０μｍの負極を得た。

【００５８】

Ｄ５０が２μｍの活性炭９２重量部、黒鉛８重量部、ＳＢＲ３重量部、カルボキシメチルセルロース３重量部、水２００重量部を混合したものを、厚み２５μｍの貫通アルミ箔の両面に片面の塗布厚が２０μｍとなるよう塗工し、乾燥後プレスして、厚さ６５μｍの正極を得た。

【００５９】

上記で得られた電極を、その活物質が塗布されている部分の電極面積が６ｃｍ^{2}となるように、正極を２枚、負極を３枚切り出した。

【００６０】

次いで、負極と正極の間に厚さ３０μｍのセルロール系セパレータを介して、負極、正極、負極の順に積層して、ユニットを作製した。

【００６１】

作製したユニットは、真空乾燥機で１３０℃、６時間減圧処理した後、ユニットの最外部の両側にそれぞれ１枚のリチウム金属を負極に対向させて配置してからアルミラミネートフィルムで形成した容器に入れた。

【００６２】

エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートを、１対１の割合で混合した混合溶媒に、１ｍｏｌ／ＬのＬｉＰＦ$_6$を溶かした非水電解液をアルミラミネートフィルム内に注入してから密閉し、蓄電デバイスを作製した。

【００６３】

作製した蓄電デバイスは、リチウム金属から負極に３５０ｍＡｈ／ｇのリチウムイオンがドープされるように定電圧放電を行った。

【００６４】

上記の状態で、定電流定電圧にて３．８Ｖで充電を１時間行い、セル電圧が２．２Ｖになるまで１２ｍＡまたは１２０ｍＡで放電して、放電容量を測定した。また、放電時の電圧降下より内部抵抗を算出した。

【００６５】

（比較例２）

Ｄ５０が１８μｍ、Ｘ線回折により測定したＩ（１１０）面／Ｉ（００４）面の強度比が０．００１の天然黒鉛材料を８８重量部、黒鉛６重量部、ＳＢＲ５重量部、カルボキシメチルセルロース４重量部、水２００重量部を混合して、負極スラリーを得た。

【００６６】

次いで、得られた負極スラリーを、２０μｍのケミカルエッチング銅箔の両面に片面の塗布厚が３０μｍとなるよう塗工し、乾燥後プレスして、厚さ８０μｍの負極を得た。

【００６７】

Ｄ５０が３μｍの活性炭９２重量部、黒鉛８重量部、ＳＢＲ３重量部、カルボキシメチルセルロース３重量部、水２００重量部を混合したものを、厚み２５μｍの貫通アルミ箔の両面に片面の塗布厚が２０μｍとなるよう塗工し、乾燥後プレスして、厚さ６５μｍの正極を得た。

【００６８】

上記で得られた電極を、その活物質が塗布されている部分の電極面積が６ｃｍ^{2}となるように、正極を２枚、負極を３枚切り出した。

【００６９】

次いで、負極と正極の間に厚さ３０μｍのセルロール系セパレータを介して、負極、正極、負極の順に積層して、ユニットを作製した。

【００７０】

作製したユニットは、真空乾燥機で１３０℃、６時間減圧処理した後、ユニットの最外部の両側にそれぞれ１枚のリチウム金属を負極に対向させて配置してからアルミラミネートフィルムで形成した容器に入れた。

【００７１】

エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートを、１対１の割合で混合した混合溶媒に、１ｍｏｌ／ＬのＬｉＰＦ$_6$を溶かした非水電解液をアルミラミネートフィルム内に注入してから密閉し、蓄電デバイスを作製した。

【００７２】

作製した蓄電デバイスは、リチウム金属から負極に３５０ｍＡｈ／ｇのリチウムイオンがドープされるように定電圧放電を行った。

【００７３】

上記の状態で、定電流定電圧にて３．８Ｖで充電を１時間行い、セル電圧が２．２Ｖになるまで１２ｍＡまたは１２０ｍＡで放電して、放電容量を測定した。また、放電時の電圧降下より内部抵抗を算出した。

【００７４】

（比較例３）

Ｄ５０が１３μｍ、Ｘ線回折により測定したＩ（１１０）面／Ｉ（００４）面の強度比が０．６の天然黒鉛材料を８８重量部、黒鉛６重量部、ＳＢＲ５重量部、カルボキシメチルセルロース４重量部、水２００重量部を混合して、負極スラリーを得た。

【００７５】

次いで、得られた負極スラリーを、２０μｍのケミカルエッチング銅箔の両面に片面の塗布厚が２０μｍとなるよう塗工し、乾燥後プレスして、厚さ６０μｍの負極を得た。

【００７６】

Ｄ５０が３μｍの活性炭９２重量部、黒鉛８重量部、ＳＢＲ３重量部、カルボキシメチルセルロース３重量部、水２００重量部を混合したものを、厚み２５μｍの貫通アルミ箔の両面に片面の塗布厚が２０μｍとなるよう塗工し、乾燥後プレスして、厚さ６５μｍの正極を得た。

【００７７】

上記で得られた電極を、その活物質が塗布されている部分の電極面積が６ｃｍ^{2}となるように、正極を２枚、負極を３枚切り出した。

【００７８】

次いで、負極と正極の間に厚さ３０μｍのセルロール系セパレータを介して、負極、正

極、負極の順に積層して、ユニットを作製した。

【００７９】

作製したユニットは、真空乾燥機で１３０℃、６時間減圧処理した後、ユニットの最外部の両側にそれぞれ１枚のリチウム金属を負極に対向させて配置してからアルミラミネートフィルムで形成した容器に入れた。

【００８０】

エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートを、１対１の割合で混合した混合溶媒に、１ｍｏｌ／ＬのＬｉＰＦ$_6$を溶かした非水電解液をアルミラミネートフィルム内に注入してから密閉し、蓄電デバイスを作製した。

【００８１】

作製した蓄電デバイスは、リチウム金属から負極に８０ｍＡｈ／ｇのリチウムイオンがドープされるように定電圧放電を行った。

【００８２】

上記の状態で、定電流定電圧にて３．８Ｖで充電を１時間行い、セル電圧が２．２Ｖになるまで１２ｍＡまたは１２０ｍＡで放電して、放電容量を測定した。また、放電時の電圧降下より内部抵抗を算出した。

【００８３】

実施例１、２および比較例１～３における低電流及び高電流容量、レート特性、内部抵抗の測定結果を表１に示す。粒径Ｄ５０は負極活物質の体積累積径を示し、Ｉ（１１０）面／Ｉ（００４）面強度比は負極活物質のＸ線回折により測定した値を示す。また、レート特性は低電流容量／高電流容量より求めた値を記す。

【００８４】

【表１】

	I(110)面/I(004)面強度比	黒鉛材料	50%体積累積径 D50（μm）	ドープ量（mAh/g）	低電流容量（mAh）	高電流容量（mAh）	レート特性（%）	内部抵抗（Ω）
実施例１	0.6	人造黒鉛	17	350	0.6	0.4	66.0	4.2
実施例２	0.05	天然黒鉛	13	350	0.6	0.5	83.0	3.2
比較例１	0.75	人造黒鉛	11	350	0.03	0.004	1.3	8.6
比較例２	0.001	天然黒鉛	18	350	0.3	0.02	6.6	5.1
比較例３	0.6	天然黒鉛	13	80	0.2	0.05	25.0	10.5

【００８５】

実施例１及び２のように、Ｉ（１１０）面／Ｉ（００４）面の強度比が０．１～０．７の黒鉛材料を負極活物質に用いることで比較例１～３と比べて、低電流及び高電流容量やレート特性は高くなり、内部抵抗は低くなった。また、比較例１のようにＩ（１１０）面／Ｉ（００４）面の強度比が０．７５の黒鉛材料では、実施例１および２と比べて低電流及び高電流において容量が低く、抵抗は約２倍となることが確認された。また、比較例２のように、Ｉ（１１０）面／Ｉ（００４）面の強度比が０．００１の黒鉛材料を用いた場合では、レート特性の悪化が確認された。また、比較例３のようにドープ量が少ないと低電流及び高電流において容量が低くなることが確認された。

【００８６】

Ｘ線回折の測定によって得られるＩ（１１０）面／Ｉ（００４）面の強度比が０．０１～０．７以下である黒鉛材料を負極活物質として用いることで電解液の分解が抑制され、低コストかつ高エネルギーを有する黒鉛材料の負極への適用が可能となったことで、高エネルギー密度、高出力密度が図られた蓄電デバイスの提供できることがわかった。

【００８７】

以上、本発明による蓄電デバイスの詳細を説明したが、本発明はこれらの実施例に限られるものではなく、この発明の要旨を逸脱しない範囲の設計変更があっても本発明に含ま

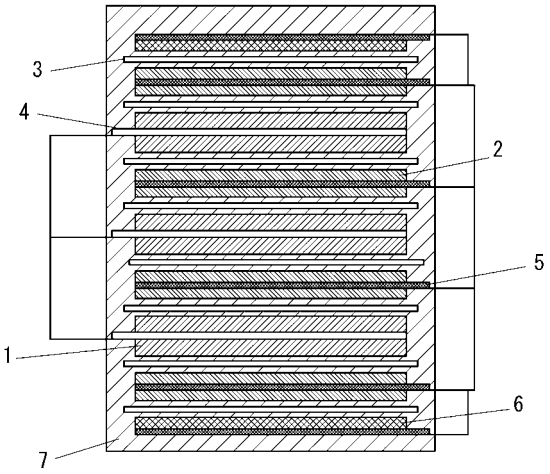
れる。すなわち、当業者であれば、当然なしえるであろう各種変形、修正もまた本発明に含まれる。

【符号の説明】

【００８８】

1　集電体を除く正極の片面
2　集電体を除く負極の片面
3　セパレータ
4　正極集電体
5　負極集電体
6　リチウム供給源
7　電解液

【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）
H01M 10/0525	***(2010.01)***	H01M	10/00	103	
H01M 10/0569	***(2010.01)***	H01M	10/00	114	

Fターム(参考) 5H050 AA02 AA13 AA19 BA17 CA07 CA14 CA16 CB08 FA02 GA16
HA05 HA13 HA19