

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4734707号  
(P4734707)

(45) 発行日 平成23年7月27日(2011.7.27)

(24) 登録日 平成23年5月13日(2011.5.13)

(51) Int.Cl.		F I		
HO 1 M	4/133	(2010.01)	HO 1 M	4/02 1 O 4
HO 1 M	4/62	(2006.01)	HO 1 M	4/62 Z
HO 1 M	10/05	(2010.01)	HO 1 M	10/00 1 O 1
HO 1 M	10/0569	(2010.01)	HO 1 M	10/00 1 1 4

請求項の数 4 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2000-360256 (P2000-360256)	(73) 特許権者	000002185 ソニー株式会社
(22) 出願日	平成12年11月27日(2000.11.27)		東京都港区港南1丁目7番1号
(65) 公開番号	特開2002-164052 (P2002-164052A)	(74) 代理人	100067736 弁理士 小池 晃
(43) 公開日	平成14年6月7日(2002.6.7)	(74) 代理人	100086335 弁理士 田村 榮一
審査請求日	平成19年1月30日(2007.1.30)	(74) 代理人	100096677 弁理士 伊賀 誠司
		(72) 発明者	畑ヶ 真次 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
		(72) 発明者	山口 晃 福島県安達郡本宮町字樋ノ口2番地 ソニー福島株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウムをドーブ/脱ドーブ可能な正極活物質を含有する正極と、  
リチウムをドーブ/脱ドーブ可能な負極活物質の黒鉛、繊維状炭素およびカーボンブラックからなる負極材料を含有する負極と、  
非水電解液とを備え、

上記負極材料は、上記黒鉛が89.5重量%以上、99.0重量%以下の範囲で含有され、上記繊維状炭素が0.5重量%以上、10重量%以下の範囲で含有され、上記カーボンブラックが0.1重量%以上、2.0重量%以下の範囲で含有され、上記繊維状炭素と上記カーボンブラックとの重量比が、0.5以上、2.0以下の範囲であり、上記繊維状炭素のアスペクト比が10以上である非水電解質電池。

10

【請求項2】

上記繊維状炭素の繊維長が0.5 μmである請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項3】

上記カーボンブラックは、DBP吸油量が100ml/100g以上である請求項1又は請求項2記載の非水電解質電池。

【請求項4】

上記非水電解液は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶液である請求項1乃至請求項3のうち何れか1項記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

20

## 【 0 0 0 1 】

## 【 発明の属する技術分野 】

本発明は、正極と、負極活物質を含有する負極と、電解質とを備える非水電解質電池に関する。

## 【 0 0 0 2 】

## 【 従来技術 】

電子技術のめざましい進歩により、電子機器の小型化、軽量化が次々と実現している。これに伴い、各種電子機器の電源となる電池に対して、小型化、軽量化及び高エネルギー密度化が要求されている。

## 【 0 0 0 3 】

現在、一般に用いられている電池としては、鉛電池、ニッケル・カドミウム電池等の水溶液系二次電池が主流となっている。これらの電池は、最低限必要とされるサイクル特性を備えているものの、所望の電池重量の実現やエネルギー密度の向上が困難である。

## 【 0 0 0 4 】

そこで、正極活物質として放電電圧の高い  $\text{LiCoO}_2$  に代表されるリチウム含有複合酸化物を用い、負極材料としてリチウム或いはリチウム合金等を用いる非水電解液電池が提案されている。

## 【 0 0 0 5 】

負極材料としてリチウム或いはリチウム合金等を用いる非水電解液二次電池は、自己放電が少なく、軽量であるという優れた特性を有しているが、充放電サイクルの進行に伴い、負極からリチウムがデンドライト状に結晶成長して正極に到達し、電池内部でショートが生じるという欠点を有している。このため、負極材料としてリチウム或いはリチウム合金等を用いる非水電解液電池では、実用的な急速充放電ができない。

## 【 0 0 0 6 】

そこで、負極活物質として炭素材料等を用い、負極材料層間へのリチウムのドーブ/脱ドーブ反応を負極反応に利用した非水電解質電池、いわゆるリチウムイオン電池が提案されている。リチウムイオン電池は、充放電サイクルの進行に伴い負極にリチウムが析出することがなく、良好なサイクル特性を示すという利点を有している。このような利点を有することから、リチウムイオン電池の研究開発が盛んにおこなわれ、実用化されている。

## 【 0 0 0 7 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

近年、リチウムイオン電池は、常温環境下のみならず、低温環境下で使用される電子機器の駆動用電源として用いられることもある。しかしながら、従来のリチウムイオン電池を低温環境下において充放電した場合、負極におけるリチウムイオンの拡散が滞り、内部抵抗が増加して分極が生じることがある。このため、低温環境下においてリチウムイオン電池を充放電すると、充放電特性が低下して、所望の電池容量が実現されないという問題がある。

## 【 0 0 0 8 】

また、リチウムイオン電池の負極には、絶縁体である結着剤に絡め取られている負極活物質が存在している。結着剤に絡め取られている負極活物質は、電氣的に孤立してしまうので、充放電反応に寄与できない。このため、負極では、本来の容量が十分に引き出されず、リチウムイオン電池としては、本来のエネルギー密度を十分に引き出すことができないという問題がある。

## 【 0 0 0 9 】

本発明は、このような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、低温環境下で充放電した場合でも、良好な充放電特性を有し、電池容量が高い非水電解質電池を提供することを目的とする。

## 【 0 0 1 0 】

## 【 課題を解決するための手段 】

上述の目的を達成するために、本発明に係る非水電解質電池は、リチウムをドーブ/脱

10

20

30

40

50

ドーブ可能な正極活物質を含有する正極と、リチウムをドーブ/脱ドーブ可能な負極活物質の黒鉛、繊維状炭素およびカーボンブラックからなる負極材料を含有する負極と、非水電解液とを備え、負極材料は、黒鉛が89.5重量%以上、99.0重量%以下の範囲で含有され、繊維状炭素が0.5重量%以上、10重量%以下の範囲で含有され、カーボンブラックが0.1重量%以上、2.0重量%以下の範囲で含有され、繊維状炭素とカーボンブラックとの重量比が、0.5以上、20以下の範囲であり、繊維状炭素のアスペクト比が10以上である。

【0011】

以上のように構成された本発明に係る非水電解質電池では、繊維状炭素が負極活物質の粒子間に介在し、負極活物質粒界の導電性を高めている。これにより、負極に存在する全ての負極活物質が、例えば結着剤に絡め取られていたとしても電氣的に孤立することが無くなり充放電反応に寄与する。

10

【0012】

また、カーボンブラックが負極活物質と繊維状炭素との間に介在して、負極における電解質の保液性を高める。これにより、非水電解質電池を低温環境下において充放電した場合であっても、負極では、負極活物質の粒子間に存在する限られた空隙でのイオン伝導が速やかになり、リチウムイオンのドーブ/脱ドーブ反応が円滑に行われて、内部抵抗が低減し、分極が防止される。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る非水電解質電池について、図面を参照しながら詳細に説明する。

20

【0014】

本発明を適用した非水電解液二次電池1はいわゆるリチウムイオン二次電池であり、図1に示すように、帯状の負極2と帯状の正極3とがセパレータ4を介して積層され、長手方向に巻回されてなる渦巻型の電極体が電池缶5に装填され、非水電解液が電池缶5に注入されてなる。

【0015】

負極2は、ドーブ/脱ドーブ可能な負極活物質、繊維状炭素およびカーボンブラックからなる負極材料を含有する負極材料と、結着剤とを混合して調製された負極合剤を負極集電体6上に塗布して乾燥させたものである。

30

【0016】

負極材料に含有される負極活物質としては、リチウムをドーブ/脱ドーブ可能な炭素材料、結晶質、非結晶質金属酸化物等が用いられる。炭素材料としては、コークスやガラス状炭素等の難黒鉛化性炭素材料、結晶構造が発達した高結晶性炭素材料の黒鉛類等が挙げられ、具体的には、熱分解炭素類、コークス類、(ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等)、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体(フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの)、炭素繊維、及び活性炭等が挙げられる。

【0017】

なお、高結晶性炭素材料の黒鉛類は、結晶性の低い難黒鉛化性炭素材料と比較すると真密度が高いため、この黒鉛類を負極材料として用いた負極2は、活物資の充填密度がより高く、より高エネルギー密度である電池を実現できる。また、この黒鉛類を負極材料とする非水電解液二次電池1は、高エネルギー密度を有すると共に、放電カーブが平坦であるため電子機器での電圧変化に際してエネルギーロスがないといった長所も有する。

40

【0018】

負極材料中に含有される繊維状炭素は、負極活物質の粒子間に介在して負極活物質粒界の導電性を高めている。このような維状炭素としては、繊維状に紡糸された高分子やピッチ等のプリカーサを熱処理することで得られるものや、温度を1000程度となされた基板上にベンゼン等の有機物蒸気を直接流し、鉄微粒子等を触媒として炭素結晶を成長させることで得られる気相成長炭素等がある。

50

## 【 0 0 1 9 】

熱処理によって繊維状炭素を得る場合、高分子系のプリカーサとしては、ポリアクリロニトリルやレーヨン、ポリアミド、リグニン、ポリビニルアルコール等を使用できる。

## 【 0 0 2 0 】

ピッチとしては、コールタール、エチレンボトム油、原油等を高温で熱分解して得られるタール類、アスファルト等より蒸留（真空蒸留、常圧蒸留、スチーム蒸留）、熱重縮合、抽出、化学重縮合等の操作によって得られるものや、木材乾留時に生成するものを使用できる。

## 【 0 0 2 1 】

また、ピッチとなる出発原料としては、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラート、3,5-ジメチルフェノール樹脂等を使用できる。

10

## 【 0 0 2 2 】

これら石炭やピッチは、炭素化の途中、最高400 程度で液状として存在し、その温度で保持することで芳香環同士が縮合、多環化して積層配向した状態となり、その後、500 程度以上の温度になると固体の炭素前駆体、すなわちセミコークスを形成する。このような過程は液相炭素化過程と呼ばれ、易黒鉛化炭素の典型的な生成過程である。

## 【 0 0 2 3 】

その他、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン等の縮合多環炭化水素化合物及びその他の誘導体（例えばこれらのカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミド等）或いは混合物、アセナフチレン、インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントリジン等の縮合複素環化合物及びその他の誘導体等も、易黒鉛化炭素の原料として使用できる。

20

## 【 0 0 2 4 】

高分子系のプリカーサおよびピッチ系のプリカーサは、不融化あるいは安定化という工程を経た後、高温中で熱処理されることにより、繊維状炭素となる。

## 【 0 0 2 5 】

なお、この不融化あるいは安定化の工程とは、高分子等が炭素化の際に熔融や熱分解を起こさないよう、繊維表面を酸や酸素、オゾン等を用いて酸化する工程である。この際、処理方法はプリカーサの種類によって適宜選択される。ただし、処理温度はプリカーサの融点以下を選択する必要がある。また、必要に応じて複数回処理を繰り返し、安定化が十分に施されるようにしてもよい。

30

## 【 0 0 2 6 】

繊維状炭素を得るには、まず、高分子系のプリカーサあるいはピッチ系のプリカーサに上述した不融化あるいは安定化を施す。ついで、不融化あるいは安定化が施された高分子系またはピッチ系のプリカーサを、窒素等の不活性ガス気流中において温度を300 ~ 700 として炭化した後、不活性ガス気流中において昇温速度を毎分1 ~ 100 として到達温度900 ~ 1500 まで昇温し、この到達温度にて保持時間0 ~ 30時間程度の条件でか焼する。これにより、繊維状炭素が得られる。なお、場合によっては炭化を省略しても良い。

40

## 【 0 0 2 7 】

繊維状炭素を気相成長法によって得る場合、出発原料としては、気体状となり得る有機物をいずれも使用できる。例えば、常温環境下において気体として存在するエチレン、プロパン等、あるいは熱分解温度以下の温度で加熱気化できる有機物を使用できる。

## 【 0 0 2 8 】

気化した有機物は、高温の基板状に直接放出されることで、繊維状炭素として結晶成長する。この際、基板の温度は、出発原料として用いる有機物の種類によって適宜選択されるが、400 ~ 1500 とすることが好ましい。また、基板の種類は、出発原料として用いる有機物の種類によって適宜選択されるが、石英やニッケル等が好ましい。

## 【 0 0 2 9 】

50

また、触媒を用いて、結晶成長を促進させることが可能である。触媒としては、鉄やニッケル、またはこれらの混合物等を微粒子化したものや、黒鉛化触媒と称される金属やその酸化物を使用できる。なお、これらの触媒は、出発原料として用いる有機物の種類によって適宜選択される。

【0030】

繊維状炭素の外形や長さは、調製条件によって適宜選択可能である。例えば、高分子系のプリカーサを原料にする場合、繊維状に成形するときの吹き出しノズル内径等や、吹き出し速度によって適当な繊維径や長さを得ることができる。気相成長法による場合、基板や触媒など結晶成長の核となる部分の大きさを適宜選択することで最適な繊維径を得ることができる。また、原料となるエチレン、プロパン等の有機物の供給量を規定することにより繊維径や直線性を調整することが可能である。

10

【0031】

繊維状炭素の繊維長と繊維径との比であるアスペクト比は、10以上であることが好ましい。アスペクト比が10未満である場合、繊維状炭素は、負極活物質粒子間をつないで導電性を高める役割を果たすが、その一方で負極活物質粒子間の空隙を埋めてしまい、負極2における電解液の保液力を低下させる虞がある。このため、非水電解液二次電池1としては、低温度負荷特性が低下する可能性がある。したがって、アスペクト比が10以上であることにより、負極2における電解液の保液力を低下させることなく、負極活物質粒子の導電性を高めることが可能となる。なお、繊維状炭素とは、アスペクト比が10以上であるものを指すことにする。

20

【0032】

また、繊維状炭素の繊維長は、0.5 μm以上であることが好ましい。繊維状炭素の繊維長が0.5 μm未満である場合、負極活物質粒子間の距離よりも繊維長が短いため、負極活物質粒子の導電性を高める作用が得られない虞がある。したがって、繊維状炭素の繊維長が0.5 μm以上であることにより、負極活物質粒子の導電性を高める作用を確実に得ることができる。

【0033】

なお、このようにして得られた繊維状炭素を、不活性ガス気流中において、昇温速度を毎分1 ~ 100 として、到達温度2000 以上、好ましくは2500 以上まで昇温し、この到達温度にて保持時間0 ~ 30 時間程度の条件で黒鉛化処理してもよい。

30

【0034】

また、電極の厚みや活物質の粒径等に合わせて繊維状炭素を粉碎しても良く、紡糸時に単繊維となった繊維状炭素も使用可能である。なお、繊維状炭素の粉碎は、炭化、か焼の前後あるいは黒鉛化前の昇温過程の間、何れで行われても良い。

【0035】

繊維状炭素は、負極材料中に0.1重量%以上、10重量%以下の範囲で含有されることが好ましい。繊維状炭素が負極材料中に0.1重量%より少なく含有されている場合、負極活物質粒子の導電性を十分に高めることができない虞がある。一方、繊維状炭素が負極材料中に10重量%より多く含有されている場合、負極2中の負極活物質が少なくなるので、非水電解液二次電池1の電池容量が低下する虞がある。従って、繊維状炭素は、負極材料中に0.1重量%以上、10重量%以下の範囲で含有されることにより、非水電解液二次電池1の電池容量を低下させることなく、全ての負極活物質に電子伝導性を確実に与えることができる。なお、負極材料中に含有される繊維状炭素の含有量としては、0.3重量%以上、5重量%以下の範囲であることがより好ましく、0.5重量%以上、2重量%以下の範囲であることが最も好ましい。

40

【0036】

負極材料中に含有されるカーボンブラックは、負極活物質と繊維状炭素との間に介在して、負極2における電解質の保液性を高めている。カーボンブラックとしては、原料炭化水素が熱分解法により生成されたものや、不完全燃焼法により生成されたものを用いる。熱分解法としては、サーマル法、アセチレン分解法等が挙げられる。不完全燃焼法として

50

は、コンタクト法、ランプ・末煙法、ガスファーネス法、オイルファーネス法等が挙げられる。

【0037】

これらの生成法により生成されるカーボンブラックとしては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、サーマルブラック、ファーネスブラック等が挙げられる。これらのカーボンブラックの内、特に、アセチレンブラックやケッチェンブラック等のような導電性カーボンブラックを使用することが好ましい。

【0038】

カーボンブラックのDBP吸油量は、100ml/100g以上であることが好ましい。カーボンブラックのDBP吸油量が100ml/100g未満である場合、負極2における電解液の保液量が不十分となる虞がある。DBP吸油量が100ml/100g未満であるカーボンブラックを用いて所望の電解液保液力を有する負極を作製するならば、負極材料中にカーボンブラックを2重量%より多く添加する必要がある。しかし、負極材料中におけるカーボンブラックの含有量が2重量%を超える場合、詳細は後述するが、非水電解液二次電池1の電池容量が低下してしまう。したがって、DBP吸油量が100ml/100g以上であるカーボンブラックを用いることにより、非水電解液二次電池1の電池容量を低下させることなく、負極2の電解液保液力を高めることが可能となる。

10

【0039】

また、カーボンブラックの平均粒径は、0.1μm以下であることが好ましい。カーボンブラックの平均粒径が0.1μmより大きい場合、負極材料中における嵩密度が小さくなるので、負極2に電解液を十分に保液できない虞がある。したがって、カーボンブラックの平均粒径が0.1μm以下であることにより、負極2に電解液を十分に保液することができる。

20

【0040】

このカーボンブラックは、負極材料中に0.02重量%以上、2重量%以下の範囲で含有されることが好ましい。カーボンブラックが負極材料中に0.02重量%より少なく含有されている場合、負極2に電解液を十分に保液することができない虞がある。一方、カーボンブラックが負極材料中に2重量%より多く含有されている場合、負極2中の負極活物質質量が減少するため、非水電解液二次電池1の電池容量が低下する虞がある。従って、カーボンブラックが負極材料中に0.02重量%以上、2重量%以下の範囲で含有されることにより、非水電解液二次電池1の電池容量を低下させることなく、負極2に十分な電解液を保液することができる。なお、負極材料中に含有されるカーボンブラックの含有量としては、0.1重量%以上、1.5重量%以下の範囲であることがより好ましく、0.2重量%以上、1.0重量%以下の範囲であることが最も好ましい。

30

【0041】

負極材料には、上述したような繊維状炭素およびカーボンブラックが含有されているが、繊維状炭素の含有量とカーボンブラックの含有量との比、すなわち、繊維状炭素とカーボンブラックとの重量比は、0.5以上20以下であることが好ましい。繊維状炭素の重量比がこの範囲を下回る場合、導電性が不足する可能性がある。一方、カーボンブラックの重量比がこの範囲を下回る場合、負極2に電解液を保持する作用が十分に得られない可能性がある。したがって、繊維状炭素とカーボンブラックとの重量比が0.5以上20以下であることにより、負極活物質粒界の導電性を高める作用と、負極2に電解液を保持する作用とを両立して得ることができる。なお、繊維状炭素とカーボンブラックとの重量比としては、1.0以上、10以下であることがより好ましく、1.5以上、6以下であることが最も好ましい。

40

【0042】

負極2に含有される結着剤としては、通常この種の電池の負極合剤に用いられている公知の結着剤を用いることができる。また、負極合剤には、必要に応じて公知の添加剤等を添加してもよい。

【0043】

50

正極 3 は、正極活物質と結着剤とを含む正極合剤を正極集電体 7 上に塗布し、乾燥させたものである。

【 0 0 4 4 】

正極活物質としては、リチウムをドーブ/脱ドーブ可能であり、十分な量のリチウムを含んでいる従来公知の正極材料であれば、何れであっても良い。具体的には、一般式  $LiM_xO_y$  (但し、 $1 < x \leq 2$  であり、 $2 < y \leq 4$  であり、M は Co、Ni、Mn、Fe、Al、V、Ti のうち少なくとも 1 種類以上を含有する。) で表されるリチウムと遷移金属からなる複合金属酸化物や、リチウムを含んだ層間化合物等を用いることが好ましい。

【 0 0 4 5 】

正極 3 に含有される結着剤としては、通常この種の電池の正極合剤に用いられている公知の結着剤を用いることができる。また、正極合剤には、必要に応じて公知の添加剤等を添加してもよい。

10

【 0 0 4 6 】

非水電解液は、非水溶媒に電解質が溶解されているものである。

【 0 0 4 7 】

非水溶媒には、比較的誘電率が高く、負極を構成する黒鉛により分解されにくいエチレンカーボネート(以下、EC と称する。)等を主溶媒として用いる。特に、負極に黒鉛材料を用いる場合、主溶媒としては、EC を用いることが好ましいが、EC の水素原子をハロゲン元素で置換した化合物を用いることも可能である。

【 0 0 4 8 】

20

また、PC のように黒鉛材料と反応性があるものの、主溶媒としての EC や EC の水素原子をハロゲン元素で置換した化合物等に対して、その一部を第 2 成分溶媒で置換することにより、より良好な特性が得られる。

【 0 0 4 9 】

この第 2 成分溶媒としては、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、1, 2 - ジメトキシエタン、1, 2 - ジエトキシメタン、 $\gamma$  - ブチロラクトン、バレロラクトン、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、4 - メチル - 1, 3 - ジオキソラン、スルホラン、メチルスルホラン等が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

30

さらに、非水溶媒には、低粘度溶媒を併用し、導電率を向上させて電流特性を改善し、リチウム金属との反応性を低下させて安全性を改善することが好ましい。

【 0 0 5 1 】

低粘度溶媒としては、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート等の対称あるいは非対称である鎖状炭酸エステルや、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等のカルボン酸エステルや、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等のリン酸エステル等を使用できる。これらの低粘度溶媒は 1 種類を単独で用いても良く、2 種類以上を混合して用いることも可能である。

【 0 0 5 2 】

電解質としては、非水溶媒に溶解し、イオン伝導性を示すリチウム塩であれば特に限定されることはなく、例えば、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiB(C_6H_5)_4$ 、 $LiCH_3SO_3$ 、 $CF_3SO_3Li$ 、 $LiCl$ 、 $LiN(CnC_{2n+1}SO_2)_2$ 、 $LiBr$  等を使用できる。特に、電解質として  $LiPF_6$  を用いることが好ましい。これらの電解質は、1 種類を単独で用いても良く、2 種類以上を混合して用いることも可能である。

40

【 0 0 5 3 】

電池缶 5 の材質としては、Fe、Ni、ステンレス、Al、Ti 等を使用できる。この電池缶 5 には、電池の充放電にともなう電気化学的な非水電解液による腐食を防止するために、メッキ等が施されていても良い。

【 0 0 5 4 】

50

以上のように構成された非水電解液二次電池 1 を作製する際には、まず、上述のようにして得られる帯状の負極 2 と帯状の正極 3 とを、例えば微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータ 4 を介して積層した後、長手方向に多数回巻き回してなる渦巻型の電極体を作製する。

【 0 0 5 5 】

次に、電極体を、底部に絶縁板 8 が挿入されており、内側にニッケルメッキが施されている鉄製の電池缶 5 に収納する。そして負極 2 の集電をとるために、例えばニッケルからなる負極リード 9 の一端を負極 2 に圧着させ、他端を電池缶 5 に溶接する。これにより、電池缶 5 は負極 2 と導通をもつこととなり、非水電解液二次電池 1 の外部負極となる。また、正極 3 の集電をとるために、例えばアルミニウムからなる正極リード 10 の一端を正極 3 に取り付け、他端を電流遮断用薄板を介して電池蓋 11 と電氣的に接続する。この電流遮断用薄板は、電池内圧に応じて電流を遮断するものである。これにより、電池蓋 11 は正極 3 と導通をもつこととなり、非水電解液二次電池 1 の外部正極となる。

【 0 0 5 6 】

そして、この電池缶 5 の中に電解質を非水溶媒に溶解させて調製した非水電解液を注入した後に、アスファルトを塗布した絶縁封口ガスケット 12 を介して電池缶 5 をかきめることにより、電池蓋 11 が固定された円筒型の非水電解質二次電池 1 が作製される。

【 0 0 5 7 】

なお、この非水電解質二次電池 1 は、電池内部の圧力が所定値よりも高くなったときに内部の気体を抜くための安全弁装置 13 及び電池内部の温度上昇を防止するための PTC 素子 14 が設けられている。

【 0 0 5 8 】

以上のように作製された非水電解液二次電池 1 において、負極 2 では、負極材料中に含有される繊維状炭素が負極活物質の粒子間に介在して負極活物質粒界の導電性を高めているので、負極活物質が、絶縁体である結着剤に絡め取られていたとしても電氣的に孤立することが無くなり充放電反応に寄与できる。したがって、非水電解液二次電池 1 では、負極 2 が本来の容量を引き出すことが可能となる。

【 0 0 5 9 】

また、負極 2 では、負極材料中に含有されるカーボンブラックが負極活物質と繊維状炭素との間に介在し、負極 2 における電解質の保液性を高めているので、負極活物質の粒子間に存在する限られた空隙でのイオン伝導がより速やかになり、リチウムイオンのドーブ / 脱ドーブ反応がより円滑に行われる。これにより、非水電解液二次電池 1 では、内部抵抗がより低減し、分極が確実に防止される。

【 0 0 6 0 】

したがって、負極活物質と繊維状炭素とカーボンブラックとからなる負極材料を含有する負極 2 を備える非水電解液二次電池 1 は、例えば低温環境下で繰り返し充放電したとしても、良好な充放電特性を有し、電池容量が高い。

【 0 0 6 1 】

なお、本発明に係る非水電解質電池は、上述のように電解質として非水電解液を用いた非水電解液二次電池 1 に限定されず、電解質として固体電解質やゲル状の電解質を用いることも可能であり、一次電池についても適用可能である。また、本発明に係る非水電解質電池では、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等、その形状については特に限定されず、また、薄型、大型等、何れの大きさとしてもよい。

【 0 0 6 2 】

【実施例】

以下、本発明に係る非水電解液電池について、具体的な実験結果に基づいて説明する。なお、ここでは実施例及び比較例として、非水電解液二次電池を複数作製した。

【 0 0 6 3 】

< 実験 1 >

実験 1 では、負極材料の相違による非水電解液二次電池の容量の違いを評価した。

10

20

30

40

50

## 【0064】

## 実施例 1

## 〔負極の作製〕

負極活物質を、以下に示すようにして調整した。まず、フィラーとなる石炭系コークス 100 重量部に対し、バインダーとなるコールタール系ピッチを 30 重量部加え、約 100 にて混合した後に圧縮成型することで、炭素成型体の前駆体を得た。ついで、この前駆体を 1000 以下で熱処理して炭素成型体とした後に、200 以下で溶融させたバインダーピッチを含浸させて、更に 1000 以下で熱処理するという、ピッチ含浸/焼成工程を数回繰り返した。ついで、この炭素成型体を、不活性雰囲気中において温度 2700 にて熱処理し、黒鉛化成型体を得た。そして、この黒鉛化成型体を粉碎分級することで、負極活物質試料粉末とした。

10

## 【0065】

なお、この黒鉛化成型体に対して X 線回折測定を行った結果、(002) 面の面間隔が 0.337 nm であり、(002) 回折線から計算される C 軸結晶子厚みが 50.0 nm であった。また、ブタノールを溶媒とするピクノメータ法による真密度が 2.23 g/cm<sup>3</sup> であり、高密度が 0.83 g/cm<sup>3</sup> であり、ブルノウアーエメットテラー法による比表面積が 4.4 m<sup>2</sup>/g であった。また、レーザ回折法による粒度分布の平均粒径が 31.2 μm であり、累積 10% 粒径が 12.3 μm であり、累積 50% 粒径が 29.5 μm であり、累積 90% 粒径が 53.7 μm であり、黒鉛粒子の破壊強度の平均値が 7.1 kgf/mm<sup>3</sup> であった。

20

## 【0066】

次に、負極活物質試料粉末を 98.5 重量%と、繊維状炭素（昭和電工社製、商品名：V G C F）を 1.0 重量%と、カーボンブラックとしてアセチレンブラックを 0.5 重量%とを混合してなる負極材料を調製した。なお、上記繊維状炭素は、平均繊維径が 0.2 μm、平均繊維長が 10 μm、アスペクト比が 50 である。

## 【0067】

更に、上記負極材料を 90 重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを 10 重量部とを混合して負極合剤を調製した後に、N-メチルピロリドン中に分散させて負極合剤スラリーとした。そして、この負極合剤スラリーを、帯状の負極集電体上に均一に塗布して乾燥させ、一定圧力で圧縮成型した後にスリットすることで、帯状の負極を作製した。なお、負極集電体としては、厚みが 10 μm である帯状の銅箔を使用した。

30

## 【0068】

## 〔正極の作製〕

正極活物質を、以下に示すようにして調製した。まず、炭酸リチウムを 0.5 モルと炭酸コバルトを 1 モルとを混合し、空気中において温度 900 にて 5 時間焼成することで、LiCoO<sub>2</sub> を合成した。なお、得られた材料について X 線回折測定を行い、ピークが JCPDS ファイルに登録された LiCoO<sub>2</sub> のデータと一致していることを確認した。

## 【0069】

次に、LiCoO<sub>2</sub> を粉碎してレーザ回折法で得られる累積 50% 粒径が 15 μm である LiCoO<sub>2</sub> 粉末とした後に、この LiCoO<sub>2</sub> 粉末を 95 重量%と、炭酸リチウム粉末を 5 重量%とを混合して混合粉末とした。そして、混合粉末を 91 重量部と、導電剤として鱗片状黒鉛を 6 重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを 3 重量部とを混合して正極合剤を調製した後に、N-メチルピロリドン中に分散させて正極合剤スラリーとした。

40

## 【0070】

そして、この正極合剤スラリーを、正極集電体となる厚さが 20 μm である帯状のアルミニウム箔に均一に塗布して乾燥させ、一定圧力で圧縮成型した後にスリットすることで、帯状の正極を作製した。

## 【0071】

## 〔電池の作製〕

50

上述のようにして作製した帯状の負極と帯状の正極とを、厚さが $25\ \mu\text{m}$ であり微孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレータ4を介して、負極、セパレータ4、正極、セパレータ4の順に積層した後に多数回巻き回すことで、外径 $18\ \text{mm}$ である渦巻型の電極体を作製した。

【0072】

次に、この電極体を、ニッケルメッキを施した鉄製の電池缶に収納した。そして、電極体上下両面に絶縁板を配設し、アルミニウム製の正極リードを正極集電体から導出して電池蓋に溶接し、ニッケル製の負極リードを負極集電体から導出して電池缶に溶接した。

【0073】

そして、電池缶の中に、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとを1対1で混合した溶液に $\text{LiBF}_4$ を $1\ \text{mol/l}$ となるように溶解した電解液を注入した。次いで、アスファルトで表面を塗布した絶縁封口ガasketを介して電池缶をかしめることにより、電流遮断機構を有する安全弁装置、PTC素子並びに電池蓋を固定し、電池内の気密性を保持させた。

10

【0074】

以上のようにして、直径が $18\ \text{mm}$ 、高さが $65\ \text{mm}$ である円筒型の非水電解液二次電池を作製した。

【0075】

#### 比較例1

負極活物質のみからなる負極材料を用いること以外は、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

20

【0076】

#### 比較例2

負極活物質を $99.5$ 重量%と、カーボンブラックを $0.5$ 重量%とを混合してなる負極材料を用いること以外は、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0077】

#### 比較例3

負極活物質を $99.0$ 重量%と、繊維状炭素を $1.0$ 重量%とを混合してなる負極材料を用いること以外は、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0078】

以上のようにして作製された実施例1及び比較例1～比較例3の非水電解液二次電池に対して、先ず、 $23^\circ\text{C}$ 環境下において、充電電流を $0.5\ \text{A}$ として終止電圧が $4.2\ \text{V}$ まで4時間の定電流充電を行った。そして、 $23^\circ\text{C}$ 環境下において、放電電流を $0.5\ \text{A}$ として終止電圧が $2.75\ \text{V}$ までの定電流放電を行い、初期電池容量を測定した。

30

【0079】

次に、 $23^\circ\text{C}$ 環境下において、充電電流を $1.0\ \text{A}$ として終止電圧が $4.2\ \text{V}$ まで $2.5$ 時間の定電流充電を行った。その後、 $-10^\circ\text{C}$ 環境下において、放電電流を $1.0\ \text{A}$ として終止電圧が $2.75\ \text{V}$ までの定電流放電を行い、 $-10^\circ\text{C}$ 環境下での電池容量を測定した。そして、初期電池容量に対する $-10^\circ\text{C}$ 環境下での電池容量の割合を求め、その比率を $-10^\circ\text{C}$ 環境下での電池容量維持率とした。

40

【0080】

以上の測定結果と、負極材料中における繊維状炭素及びカーボンブラックの含有量とを合わせて表1に示す。なお、表1において、繊維状炭素の含有量を $a$ 重量%とし、カーボンブラックの含有量を $b$ 重量%として、繊維状炭素とカーボンブラックとの重量比を $a/b$ で表す。

【0081】

【表1】

	負極 活物質 (重量%)	繊維状 炭素(a) (重量%)	カーボン ブラック(b) (重量%)	a/b	初期 電池容量 (Wh)	低温環境下 での容量 維持率(%)
実施例1	98.5	1.0	0.5	2	5.15	64.8
比較例1	100	0	0	-	5.00	60.0
比較例2	99.5	0	0.5	-	4.97	65.1
比較例3	99.0	1.0	0	-	5.15	57.0

## 【0082】

表1から、実施例1の非水電解液二次電池では、初期電池容量が高く、-10環境下における電池容量維持率が高いことがわかる。

10

## 【0083】

これに対し、比較例1の非水電解質二次電池は、初期電池容量が低く、-10環境下における電池容量維持率も低いことがわかる。また、比較例2の非水電解液二次電池は、-10環境下における電池容量が改善されているが、初期電池容量が低いことがわかる。また、比較例3の非水電解液二次電池は、初期電池容量が高いが、-10環境下における電池容量維持率が低いことがわかる。

## 【0084】

従って、非水電解液二次電池は、負極活物質、繊維状炭素およびカーボンブラックとからなる負極材料を含有する負極を備えることにより、低温環境下で充放電する場合であっても、充放電特性に優れ、高い電池容量を有することがわかる。

20

## 【0085】

## &lt;実験2&gt;

実験2では、負極材料中に含有させるカーボンブラックの含有量を一定とし、繊維状炭素の含有量を変化させた場合の電池特性を評価した。

## 【0086】

## 実施例2～実施例6、比較例4～比較例6

カーボンブラックの含有量を0.5重量%とし、負極活物質および繊維状炭素の含有量を表2に示すようにして調製した負極材料を用いること以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

## 【0087】

以上のようにして作製した実施例2～実施例6、比較例4～比較例6の非水電解液二次電池について、初期電池容量および-10環境下における電池容量維持率を、上述した方法と同様にして測定した。

30

## 【0088】

以上の測定結果を、負極材料中における繊維状炭素及びカーボンブラックの含有量、a/bと合わせて表2に示す。

## 【0089】

## 【表2】

	負極活物質 (重量%)	繊維状炭素 (a) (重量%)	カーボンブラック (b) (重量%)	a/b	初期電池容量 (Wh)	低温環境下での 容量維持率 (%)
比較例 4	99.4	0.1	0.5	0.2	5.01	65.1
比較例 5	99.3	0.2	0.5	0.4	5.02	65.0
実施例 2	99.0	0.5	0.5	1.0	5.08	64.9
実施例 3	98.0	1.5	0.5	3.0	5.19	64.6
実施例 4	96.5	3.0	0.5	6.0	5.24	63.9
実施例 5	94.5	5.0	0.5	10	5.14	62.8
実施例 6	89.5	10	0.5	20	5.05	60.5
比較例 6	79.5	20	0.5	30	5.01	58.5

10

## 【0090】

表 2 より、負極材料中に繊維状炭素が 0.1 重量% 含有されている比較例 4 の非水電解液二次電池は、負極材料中に繊維状炭素が含有されていない比較例 2 (表 1) の非水電解液二次電池と比較すると、初期電池容量が高く、-10 環境下における電池容量維持率も向上していることがわかる。

20

## 【0091】

また、負極材料中に繊維状炭素が 10 重量% 含有されている実施例 6 の非水電解液二次電池は、負極材料中に繊維状炭素が 20 重量% 含有されている比較例 6 の非水電解液二次電池と比較すると、初期電池容量がより高く、-10 環境下における電池容量がより高いことがわかる。

## 【0092】

従って、非水電解液二次電池では、繊維状炭素が負極材料中に 0.1 重量% 以上、10 重量% 以下の範囲で含有されると、負極では本来の容量を十分に引き出すことができ、高い電池容量が実現されることがわかる。

## 【0093】

< 実験 3 >

実験 3 では、負極材料中に含有させる繊維状炭素の含有量を一定とし、カーボンブラックの含有量を变化させた場合の電池特性を評価した。

30

## 【0094】

実施例 7 ~ 実施例 11、比較例 7 ~ 比較例 9

繊維状炭素の含有量を 1.0 重量% とし、負極活物質およびカーボンブラックの含有量を表 3 に示すようにして調製した負極材料を用いること以外は実施例 1 と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

## 【0095】

以上のようにして作製した実施例 7 ~ 実施例 11、比較例 7 ~ 比較例 9 の非水電解液二次電池について、初期電池容量および -10 環境下における電池容量維持率を、上述した方法と同様にして測定した。

40

## 【0096】

以上の測定結果を、負極材料中における繊維状炭素及びカーボンブラックの含有量、a/b と合わせて表 3 に示す。

## 【0097】

【表 3】

	負極活物質 (重量%)	繊維状炭素 (a) (重量%)	カーボンブラック (b) (重量%)	a/b	初期電池容量 (Wh)	低温環境下での 容量維持率 (%)
比較例 7	98.99	1.0	0.01	100	5.17	59.8
比較例 8	98.98	1.0	0.02	50	5.17	60.2
実施例 7	98.0	1.0	0.1	10	5.17	61.4
実施例 8	98.8	1.0	0.2	5.0	5.17	62.6
実施例 9	98.0	1.0	1.0	1.0	5.13	66.9
実施例 10	97.5	1.0	1.5	0.67	5.00	67.8
実施例 11	97.0	1.0	2.0	0.50	5.02	67.8
比較例 9	96.0	1.0	3.0	0.33	4.81	67.8

10

## 【0098】

表3より、負極材料中にカーボンブラックが0.02重量%含有されている比較例8の非水電解液二次電池は、負極材料中にカーボンブラックが0.01重量%含有されている比較例7の非水電解液二次電池と比較すると、同程度に良好な初期電池容量を有しているとともに、-10℃環境下における電池容量維持率がより向上していることがわかる。

20

## 【0099】

また、負極材料中にカーボンブラックが2.0重量%含有されている実施例11の非水電解液二次電池は、負極材料中にカーボンブラックが3.0重量%含有されている比較例9の非水電解液二次電池と比較すると、同程度に良好な-10℃環境下における電池容量維持率を有しているとともに、初期電池容量がより高いことがわかる。

## 【0100】

従って、非水電解液二次電池は、カーボンブラックが負極材料中に0.02重量%以上、2重量%以下の範囲で含有されていると、例えば-10℃という低温環境下で充放電された場合であっても、良好な充放電特性を有し、高い電池容量を有することがわかる。

## 【0101】

ここで、繊維状炭素とカーボンブラックとの重量比、すなわちa/bについて考察する。a/bが2.0である実施例6を、a/bが3.0である比較例6およびa/bが1.0である比較例7と比較すると、実施例6は-10℃環境下における容量維持率がより高いことがわかる。

30

## 【0102】

また、a/bが0.5である実施例11を、a/bが0.2である比較例4およびa/bが0.33である比較例9と比較すると実施例11は初期電池容量がより高いことがわかる。

## 【0103】

したがって、繊維状炭素とカーボンブラックとの重量比を0.5以上、2.0以下の範囲とすることにより、負極活物質粒界の導電性を高める作用と、負極に電解液を保持する作用とを両立して得ることができ、極めて電池特性に優れた非水電解液二次電池を得られることがわかる。

40

## 【0104】

## 【発明の効果】

以上の説明からも明らかなように、本発明に係る非水電解質電池は、正極と、負極活物質の黒鉛と繊維状炭素とカーボンブラックとからなる負極材料を有する負極と、非水電解液とを備え、負極材料は、黒鉛が89.5重量%以上、99.0重量%以下の範囲で含有され、繊維状炭素が0.5重量%以上、1.0重量%以下の範囲で含有され、カーボンブラックが0.1重量%以上、2重量%以下の範囲で含有され、繊維状炭素とカーボンブラッ

50

クとの重量比が、0.5以上、2.0以下の範囲であり、繊維状炭素のアスペクト比が1.0以上であるので、低温環境下で充放電をされた場合でも、良好な充放電特性を有し、高容量である。

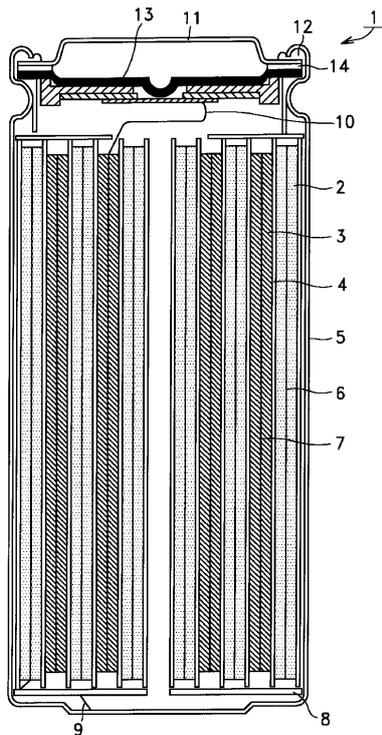
【図面の簡単な説明】

【図1】 円筒型の非水電解液二次電池の一構成例を示す断面図である。

【符号の説明】

1 非水電解液二次電池、2 負極、3 正極、4 セパレータ、5 電池缶、6 負極集電体、7 正極集電体、8 絶縁板、9 負極リード、10 正極リード、11 電池蓋、12 絶縁封口ガスケット、13 安全弁装置、14 PTC素子

【図1】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 小丸 篤雄  
福島県安達郡本宮町字樋ノ口2番地 ソニー福島株式会社内
- (72)発明者 井本 浩  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

審査官 近野 光知

- (56)参考文献 特開2000-133267(JP,A)  
特開平11-204107(JP,A)  
特開平10-079252(JP,A)  
特開平11-144714(JP,A)  
特開平11-073997(JP,A)  
特開平11-073996(JP,A)  
特開平11-003710(JP,A)  
特開平11-025954(JP,A)  
特開2000-294283(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- H01M 4/13~4/1399  
H01M 4/36~4/62  
H01M 10/05~10/0587