

Certification of Accuracy

I, Frank McGee, a translator fluent in the English and Japanese languages, on behalf of Source IP, do solemnly and sincerely declare that the following is, to the best of my knowledge and belief, a true and correct translation of the document(s) listed below in a form that best reflects the intention and meaning of the original text.

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code.

The document is designated as: #89467_JP2001-167763-Yamaki

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'F. McGee'.

Frank McGee

May 17, 2023

(19) [Issuing Country] Japan Patent Office (JP)
(12) [Publication Name] Gazette of Unexamined Patent Applications (A)
(11) [Publication Number] 2001-167763 (P2001-167763A)
(43) [Publication Date] June 22, 2001 (2001.6.22)

(51) [Int.Cl. ⁷]	[Internal Codes]	[FI]	[Theme Codes (Reference)]
H01M 4/58		H01M 4/58	5H003
4/02		4/02 C	5H014
4/52		4/52	5H029
10/40		10/40 Z	

[Examination Request] Not Yet Received
[Number of Claims] 4
[Application Format] Online (OL)
[Total Number of Pages] 6

(21) [Application Number] H11-349782
(22) [Filing Date] December 9, 1999 (1999.12.9)
(71) [Applicant]
[Identification Number] 000005108
[Name] Hitachi, Ltd.
[Address] 4-6 Kanda Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo
(71) [Applicant]
[Identification Number] 000005810
[Name] Hitachi Maxell, Ltd.
[Address] 1-1-88 Ushitara, Ibaraki-shi, Osaka
(72) [Inventor]
[Name] Takahiro YAMAKI
[Address] Hitachi, Ltd., Hitachi Research Center, 7-1-1 Omikacho, Hitachi-shi, Ibaraki-ken
(74) [Agent]
[Identification Number] 100068504
[Attorney]
[Name] Katsuo OGAWA (and 1 other)

Continued on Last Page

(54) [Title of the Invention]

Lithium Secondary Battery

(57) [Abstract]

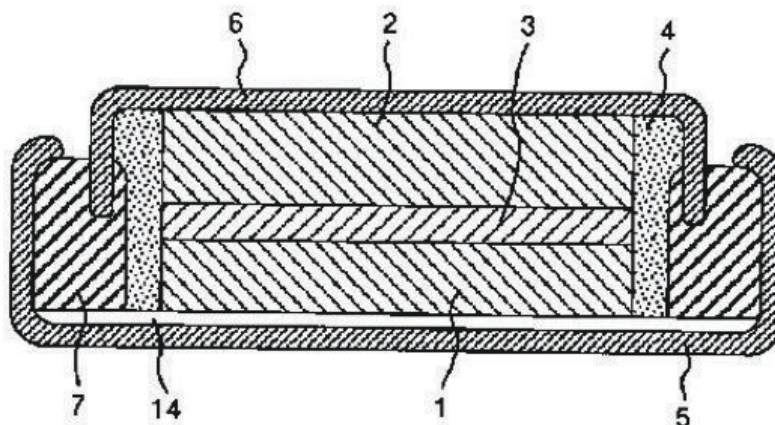
[Problem]

To provide a lithium secondary battery with high energy density and excellent cycle characteristics.

[Solution]

A lithium secondary battery having a positive electrode 1 containing a Co-based oxide including Li and Co as a positive electrode active material and a conductive material whose main component is carbon, a negative electrode 2, and an organic electrolytic solution 4, the lithium secondary battery characterized in that the Co-based oxide contains at least one element selected from Mg, Al, Mn, Ti, and Sr, and at least the surface layer of the conductive material has an amorphous carbonaceous material.

Fig. 2



1: Positive electrode; 2: Negative electrode; 3: Separator; 4: Organic electrolytic solution; 5: Battery case; 6: Sealing plate; 7: Packing; 14: Al foil sheet

[Claims]

[Claim 1]

A lithium secondary battery having a positive electrode containing a Co-based oxide including Li and Co as a positive electrode active material and a conductive material whose main component is carbon, a negative electrode, and an organic electrolytic solution, the lithium secondary battery characterized in that the Co-based oxide contains at least one element selected from Mg, Al, Mn, Ti, and Sr, and at least the surface layer of the conductive material has an amorphous carbonaceous material.

[Claim 2]

The lithium secondary battery according to claim 1, wherein the Co-based oxide is represented by the general formula $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{A}_z\text{O}_2$ (where A is at least one element selected from Mg, Al, Mn, Ti and Sr, and x, y, and z satisfy $0.9 \leq x \leq 1.1$, $0.97 \leq y \leq 1.00$, $0.01 \leq z \leq 0.03$).

[Claim 3]

The lithium secondary battery according to claim 1 or 2, wherein the conductive material has a peak half width of 100 cm^{-1} or more in the Raman spectrum range of $1,540 \text{ cm}^{-1}$ to $1,600 \text{ cm}^{-1}$.

[Claim 4]

The lithium secondary battery according to any of claims 1 to 3, wherein the discharge capacity of the positive electrode active material is 160 mAh/g or more and the capacity retention rate is 80% or more when charging and discharging are repeated 10 times.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field of the Invention]

The present invention relates to a lithium secondary battery, and more specifically to a lithium secondary battery with high energy density and excellent cycle characteristics.

[0002]

[Prior Art]

There is increasing demand for lithium secondary batteries using a Co-based oxide including lithium (Li) and cobalt (Co) as the active material for the positive electrode due to their high voltage and high capacity.

[0003]

In lithium secondary batteries of the prior art using Co-based oxides, lithium cobalt oxide (LiCoO_2) is used as the positive electrode active material, the negative electrode contains a carbon material such as graphite into which Li has been inserted, and a porous film of a polymer such as polyethylene used to separate the positive electrode and the negative

electrode is impregnated with an organic electrolytic solution obtained by dissolving a lithium salt in an organic solvent.

[0004]

In particularly wide use is a high-capacity organic electrolyte obtained by dissolving a lithium salt such as LiClO_4 or LiPF_6 in a mixed solvent of carbonate esters such as ethylene carbonate ("EC" below) or dimethyl carbonate ("DMC" below).

[0005]

When a Co-based oxide is used as a positive electrode active material, a conductive material is added to the positive electrode in order to reduce the electrical resistance of the positive electrode, and highly crystalline carbon materials such as graphite have been used from the standpoint of chemical stability and electrical conductivity.

[0006]

However, in lithium secondary batteries of the prior art that use LiCoO_2 as the positive electrode active material, the maximum potential of the positive electrode during charging is set to about 4.3 V in terms of metallic Li, and the discharge capacity of LiCoO_2 in the battery is limited to 160 mAh/g or less.

[0007]

Theoretically, all of the Li in the LiCoO_2 is released and the theoretical capacity reaches about 274 mAh/g when charging to about 4.8 V in terms of metallic Li. However, raising the charging potential to increase the energy density causes what is called cycle deterioration, in which the reversibility of charging and discharging declines markedly as the charging and discharging cycles are performed.

[0008]

A factor in cycle deterioration is that when the potential of the positive electrode exceeds 4.3 V relative to metallic Li, the crystal structure of the LiCoO_2 undergoes a rhombohedral-to-monoclinic phase transition, impairing the reversibility of Li ion insertion and ejection.

[0009]

Another factor is that oxidative decomposition of the organic solvent and lithium salt constituting the organic electrolyte occurs on the surface of the highly crystalline carbon material serving as the positive electrode conductive material when it has reached a high potential due to charging. This does not impede the practical use of lithium secondary batteries of the prior art at a charge potential of 4.3 V in terms of metallic Li, but charge-discharge efficiency drops significantly when the charge potential is raised.

[0010]

[Problem to Be Solved by the Invention]

The addition of various elements has been proposed in order to improve the cycle characteristics of a Co-based oxide used in a positive electrode (see, for example, JP H08-031408 A and JP H06-044973 A).

[0011]

Also, use of a sulfide-based lithium ion conductive solid electrolyte instead of an organic electrolyte has been proposed in order to solve the problem of organic electrolyte decomposition at high potentials (see JP H11-021803 A), but deterioration over repeated charge-discharge cycles has not yet been studied.

[0012]

It is an object of the present invention to solve this problem by providing a lithium secondary battery with high energy density and excellent cycle characteristics by specifying a Co-based oxide to be used as the positive electrode active material and a conductive material to be used in the positive electrode.

[0013]

[Means for Solving the Problem]

In order to achieve this object, the present invention is a lithium secondary battery having a positive electrode containing a Co-based oxide including Li and Co as a positive electrode active material and a conductive material whose main component is carbon, a negative electrode, and an organic electrolytic solution, the lithium secondary battery characterized in that the Co-based oxide contains at least one element selected from Mg, Al, Mn, Ti, and Sr, and at least the surface layer of the conductive material has an amorphous carbonaceous material.

[0014]

When such a battery configuration is used, the maximum potential of the positive electrode during charging can be from 4.4 V to 4.8 V in terms of metallic Li while also suppressing deterioration in the reversibility of charging and discharging as more charging and discharging cycles are performed.

[0015]

In other words, the discharge capacity of the positive electrode active material can be improved by setting the maximum potential of the positive electrode during charging to 4.4 V or more in terms of metallic Li. As a result, the amount of positive electrode active material in the battery can be reduced, and the amount of negative electrode active material can be increased. Therefore, a lithium secondary battery with a higher energy density can be obtained in a limited battery volume.

[0016]

The energy density increases as the charge potential of the positive electrode increases, and a potential of up to 4.8 V is theoretically possible. However, from the standpoint of cycle deterioration, the upper limit on the highest potential of the positive electrode in the present invention is preferably 4.6 V or less in terms of metallic Li. The positive electrode potential is specified in terms of the physical properties of the Co-based oxide serving as the positive electrode active material, and therefore is specified independently of the type of negative electrode being used in the battery.

[0017]

The maximum potential of the positive electrode during charging corresponds to the potential in constant voltage charging or constant current charging normally required to bring the secondary battery to a fully charged state. However, because the voltage of the battery is controlled by the charger during charging, the maximum potential of the positive electrode during charging may be defined in the present invention based on the set charging voltage of the charger.

[0018]

[Embodiment of the Invention]

The Co-based oxide in the present invention contains at least one element selected from Mg, Al, Mn, Ti and Sr, because the metal has the effect of suppressing deterioration in the reversibility of charging and discharging due to a phase transition occurring in the Co-based oxide as charging and discharging cycles continued to be performed.

[0019]

This is because the added element is believed to replace Co or Li or form a solid solution in the crystal structure of the Co-based oxide, slightly distorting the ideal layered crystal structure of the rhombohedral LiCoO_2 , and acting as points of inhibition in the phase transition. This is not limited to one added element, and a plurality elements may be added.

[0020]

The Co-based oxide serving as the positive electrode active material in the present invention can be represented by the general formula $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{A}_z\text{O}_2$ (where A is at least one element selected from Mg, Al, Mn, Ti and Sr, and x, y, and z satisfy $0.9 \leq x \leq 1.1$, $0.97 \leq y \leq 1.00$, $0.01 \leq z \leq 0.03$).

[0021]

The value of x indicates the deviation from the stoichiometric composition in the production stage of the Co-based oxide, and should normally be in the range of $0.9 \leq x \leq 1.1$.

[0022]

The value of y is $y = 1$ in conventional LiCoO_2 . There are no particular restrictions on the value of y, but a value closer to $y = 1$ yields a higher discharge capacity, and the desirable value is $0.97 \leq y \leq 1.00$.

[0023]

Also, the added element indicated by A does not have to be one type of element, and may be a plurality of elements, and the value of z is preferably $0.01 \leq z \leq 0.03$. When the value is $0.01 \leq z$, the effect of the added element on the reversibility of inserting and ejecting Li ions is more fully obtained, and when the value is $z \leq 0.03$, a higher discharge capacity is obtained.

[0024]

In the present invention, the conductive material used in the positive electrode is amorphous carbon or at least a material whose main component is carbon with amorphous carbon in the surface layer. This can suppress the oxidative decomposition of the organic electrolyte even at a high charging potential.

[0025]

As for the structure of the conductive material, the conductive material may be formed entirely of amorphous carbon, but an amorphous carbon layer on the surface of a highly crystalline carbon material with high electrical conductivity such as graphite is preferred from the standpoint of conductivity. A preferred conductive material is one in which the half-value width of the peak present in the Raman spectrum range of $1,540\text{ cm}^{-1}$ to $1,600\text{ cm}^{-1}$ is 100 cm^{-1} or more, and in which amorphous carbonaceous material sufficiently covers the surface of the highly crystalline carbonaceous material.

[0026]

In the present invention, the half-width of the peak of the Raman spectrum is defined as the width of the peak at half the peak height relative to a baseline that is a straight line connecting the signal intensities at $1,800\text{ cm}^{-1}$ and $1,000\text{ cm}^{-1}$ as shown in Fig. 1.

[0027]

In the present invention, a carbon conductive material having an amorphous carbonaceous layer on the surface can be obtained, for example, by immersing a carbon material such as artificial graphite in a liquid resin, pitch, or tar, followed by firing. Alternatively, the vapor phase method can be used to carbonize a hydrocarbon gas such as propane or acetylene by thermal decomposition, and deposit the product on the surface of a carbon material.

[0028]

A characteristic of the lithium secondary battery in the present invention is using a Co-based oxide containing at least one element selected from Mg, Al, Mn, Ti and Sr as a positive electrode active material and a carbon conductive material having amorphous carbon in at least the surface layer, and setting the highest potential of the positive electrode during charging to 4.4 V to 4.8 V, preferably 4.4 V to 4.6 V, in terms of metallic Li to obtain a battery with an initial discharge capacity for the positive electrode active material of 160 mAh/g or more, and a capacity retention rate of 80% or more when charging and discharging have been repeated 10 times.

[0029]

The positive electrode used in the battery of the present invention is prepared based on a mixture obtained by adding a binder such as polyvinylidene fluoride to a Co-based oxide and a conductive material. For example, a molded product with a current collecting material such as aluminum foil serving as the core material can be used.

[0030]

The negative electrode used in the battery of the present invention is prepared based on a mixture obtained by adding a binder to a carbon material or a material capable of intercalating Li or forming a compound. For example, the mixture can be dispersed in a

solvent, applied to a collector material such as a copper foil, dried, and finished to obtain a molded product.

[0031]

The carbon material can be, for example, natural graphite, artificial graphite, or a carbon material obtained by heat-treating heavy oil, coal tar, or pitch-based fibers before being carbonized and pulverized. Materials capable of intercalating Li or forming compounds include metals such as aluminum, metal oxides including silicon, and composites of these materials including carbon materials.

[0032]

A porous film made of an organic polymer material such as polyethylene or polypropylene, or a gel organic polymer compound is interposed between the positive electrode and the negative electrode to provide insulation and then impregnated with an injected organic electrolyte.

[0033]

An organic electrolyte common in the art can be used, for example, such as a lithium salt dissolved in an organic solvent. Examples of organic solvents include carbonates such as ethylene carbonate (EC), propylene carbonate (PC), butylene carbonate (BC), dimethyl carbonate (DMC), methylethyl carbonate (MEC) and diethyl carbonate (DEC), esters such as γ -butyrolactone (γ -BL) and methyl acetate (EA), and ethers such as 1,3-dioxolane and 1,2-dimethoxyethane.

[0034]

Other examples of organic solvents include sulfur compounds such as sulfolane, nitrogen-containing compounds, silicon-containing compounds, fluorine-containing compounds, and phosphorus-containing compounds. These can be used alone or in combinations of two or more.

[0035]

Lithium salts dissolved in the organic solvent include LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , etc., which are dissolved in the solvent at 0.1 to 2 mol/liter. The present invention will now be described in greater detail with reference to examples.

[0036]

(Example 1)

The battery of the present invention can assume various forms such as that of a cylindrical, button, coin, or square battery. In this example, a button battery was used.

[0037]

First, an organic electrolytic solution was prepared by adding 1.4 mol/liter of LiPF_6 to a mixed solvent of EC and MEC (EC/MEC = 1/2) and mixing the components together.

[0038]

The conductive material was a lumpy carbon material (A) with an average particle size of 5 μm that contained graphite and that had an amorphous carbonaceous layer on the surface. When the Raman spectrum of this conductive material was measured, the half width of the peak at $1,585\text{ cm}^{-1}$ was 104 cm^{-1} .

[0039]

An Al-containing Co-based oxide ($\text{LiCo}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$) with an average particle size of 7 μm was used as the positive electrode active material, and 4.5% by weight of the carbon material (A) serving as the conductive material was added to 91.5% by weight of the active material. After mixing the components together, they were dispersed in a solution prepared beforehand by dissolving 4% by weight of the polyvinylidene fluoride serving as the binder in N-methylpyrrolidone to obtain a slurry.

[0040]

This positive electrode mixture slurry was evenly applied to one side of the aluminum foil (with a thickness of 20 μm) serving as the positive electrode current collector in an amount of 24.0 mg/cm^2 , and then dried. This was subjected to compression molding using a roller press so that the density of the positive electrode mixture was 3.2 g/cm^3 , and punched to a predetermined size to obtain a disk-shaped positive electrode.

[0041]

Separately, 92% by weight of flaky graphite with an average particle size of 20 μm was dispersed in a solution obtained beforehand by dissolving 8 parts by weight of polyvinylidene fluoride serving as the binder in N-methylpyrrolidone to form a slurry. This negative electrode mixture slurry was evenly applied to one side of the copper foil (with a thickness of 20 μm) serving as the negative electrode current collector in an amount of 16.5 mg/cm^2 , and then dried. This was subjected to compression molding using a roller press so that the density of the negative electrode mixture was 1.5 g/cm^3 , and punched to a predetermined size to obtain a disk-shaped negative electrode.

[0042]

Next, the positive electrode 1, the negative electrode 2, and the separator 3 were housed in order inside a battery case 5. The separator was a microporous polyethylene film with a thickness of 25 μm and a porosity of 38%.

[0043]

An Al foil sheet 14 was also arranged on the inner surface of the battery case 5. The organic electrolytic solution 4 described was injected and sealed with a gasket 7 made of polypropylene to produce the button-type lithium secondary battery shown in Fig. 2.

[0044]

Fig. 3 is an enlarged schematic cross-sectional view of the positive electrode 1 observed under a SEM microscope. The Co-based oxide 9 and the conductive material 10 with an amorphous carbon layer 12 on the surface are bonded to the positive electrode current collector 8 by the binder 13. The gaps are permeated with the organic electrolyte injected into the battery.

[0045]

(Example 2)

A button-type lithium secondary battery was produced in the same manner as in Example 1, except that a Co-based oxide ($\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$) with a different amount of Al than Example 1 was used as the positive electrode active material.

[0046]

(Example 3-8)

Button-type lithium secondary batteries were produced in the same manner as in Example 1, except that a Mg-containing Co-based oxide ($\text{LiCoMg}_{0.03}\text{O}_2$), Mn-containing Co-based oxide ($\text{LiCo}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$), Sr-containing Co-based oxide ($\text{LiCo}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{O}_2$), Al and Mn-containing Co-based oxide ($\text{LiCo}_{0.97}\text{Al}_{0.02}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$), Ti- and Mg-containing Co-based oxide ($\text{LiCo}_{0.98}\text{Ti}_{0.02}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$), and Al-, Ti-, and Mn-containing Co-based oxide ($\text{LiCo}_{0.97}\text{Al}_{0.01}\text{Ti}_{0.01}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$) were used, respectively, as the positive electrode active material.

[0047]

(Example 9)

A button-type lithium secondary battery was produced in the same manner as in Example 1 by preparing electrodes in which coating on the positive electrode was 25.5 mg/cm^2 and the coating on the negative electrode was 15.7 mg/cm^2 .

[0048]

(Example 10)

A button-type lithium secondary battery was produced in the same manner as in Example 1 by preparing electrodes in which coating on the positive electrode was 21.7 mg/cm^2 and the coating on the negative electrode was 17.5 mg/cm^2 .

[0049]

(Comparative Example 1)

The conductive material was a lumpy carbon material (B) with an average particle size of $5 \mu\text{m}$ that contained graphite and that had an amorphous carbonaceous layer on the surface. When the Raman spectrum of this conductive material was measured, the half width of the peak at $1,585 \text{ cm}^{-1}$ was 66 cm^{-1} .

[0050]

A button-type secondary battery was produced using a conventional additional element-free Co-based oxide (LiCoO_2) with an average particle size of $7 \mu\text{m}$ as the positive electrode active material and the carbon material (B) as the conductive material.

[0051]

(Comparative Example 2)

A button-type lithium secondary battery was produced in the same manner as in Comparative Example 1 by preparing electrodes in which coating on the positive electrode was 26.5 mg/cm^2 and the coating on the negative electrode was 15.3 mg/cm^2 .

[0052]

The button-type lithium secondary batteries in Examples 1 to 8 and Comparative Example 1 were subjected to a charge/discharge test using a repeated cycle in which the charging current was 0.5 mA , the charging positive electrode potential was 4.5 V in terms of metallic Li, the constant voltage was kept at 4.5 V for two hours after reaching 4.5 V , and discharging was performed to 3.0 V at 0.5 mA .

[0053]

The button-type lithium secondary batteries in Example 9 was subjected to a charge/discharge test identical to the one above except that the charging positive electrode potential was 4.4 V in terms of metallic Li.

[0054]

The button-type lithium secondary batteries in Example 10 was subjected to a charge/discharge test identical to the one above except that the charging positive electrode potential was 4.6 V in terms of metallic Li.

[0055]

The button-type lithium secondary batteries in Comparative Example 2 was subjected to a charge/discharge test identical to the one above except that the charging positive electrode potential was set to 4.3 V in terms of metallic Li, which is the same as that for conventional lithium secondary batteries.

[0056]

Table 1 shows the initial battery capacities, the initial discharge capacities of the positive electrode active materials, and the capacity retention of the batteries after 10 cycles of the charge-discharge test.

[0057]

[Table 1]

Table 1

	Positive Electrode Active Material	Conductive Material	Charged Positive Electrode Potential (V: Metal Li Reference)	Initial Battery Capacity (mAh)	Initial Discharge Capacity of Positive Electrode Material (mAh/g)	Capacity Retention After 10 Cycles (%)
Ex. 1	$\text{LiCo}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	(A)	4.5	3.99	182	95
Ex. 2	$\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	(A)	4.5	4.12	188	94
Ex. 3	$\text{LiCoMg}_{0.03}\text{O}_2$	(A)	4.5	4.17	190	98
Ex. 4	$\text{LiCo}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$	(A)	4.5	4.05	184	97
Ex. 5	$\text{LiCo}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{O}_2$	(A)	4.5	4.24	193	93
Ex. 6	$\text{LiCo}_{0.97}\text{Al}_{0.02}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$	(A)	4.5	4.00	182	95
Ex. 7	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Ti}_{0.02}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	(A)	4.5	4.07	184	95
Ex. 8	$\text{LiCo}_{0.97}\text{Al}_{0.01}\text{Ti}_{0.01}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$	(A)	4.5	4.00	182	93
Ex. 9	$\text{LiCo}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	(A)	4.4	3.86	165	97
Ex. 10	$\text{LiCo}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	(A)	4.6	4.19	211	89
C. Ex. 1	LiCoO_2	(B)	4.5	4.15	189	75
C. Ex. 2	LiCoO_2	(B)	4.3	3.82	157	95

[0058]

In the configuration of the lithium secondary battery of the prior art shown in Comparative Example 1, setting the charge potential to 4.5 V resulted in low capacity retention and poor cycle characteristics even though the positive electrode active material had a high initial discharge capacity. As shown in Comparative Example 2, the charge potential must be 4.3 V and the initial discharge capacity of the positive electrode active material must be kept low in order to maintain the cycle characteristics.

[0059]

However, in Examples 1 to 10, the initial discharge capacity of the positive electrode active material was 160 mAh/g or more, and the discharge capacity of the battery was high. In addition, the cycle characteristics were excellent with a capacity retention rate of 80% or higher.

[0060]

[Effects of the Invention]

The present invention is able to provide a lithium secondary battery with high energy density and excellent cycle characteristics by using a Co-based oxide containing at least one element selected from Mg, Al, Mn, Ti and Sr as the positive electrode active material, and using a carbon conductive material having at least a surface layer of amorphous carbonaceous material.

[Brief Description of the Drawings]

[Fig. 1]

Fig. 1 is a Raman spectrum graph of a carbon material whose surface layer is amorphous carbon.

[Fig. 2]

Fig. 2 is a vertical cross-sectional view of a button-type lithium secondary battery that shows an example of the configuration of the lithium secondary battery in the present invention.

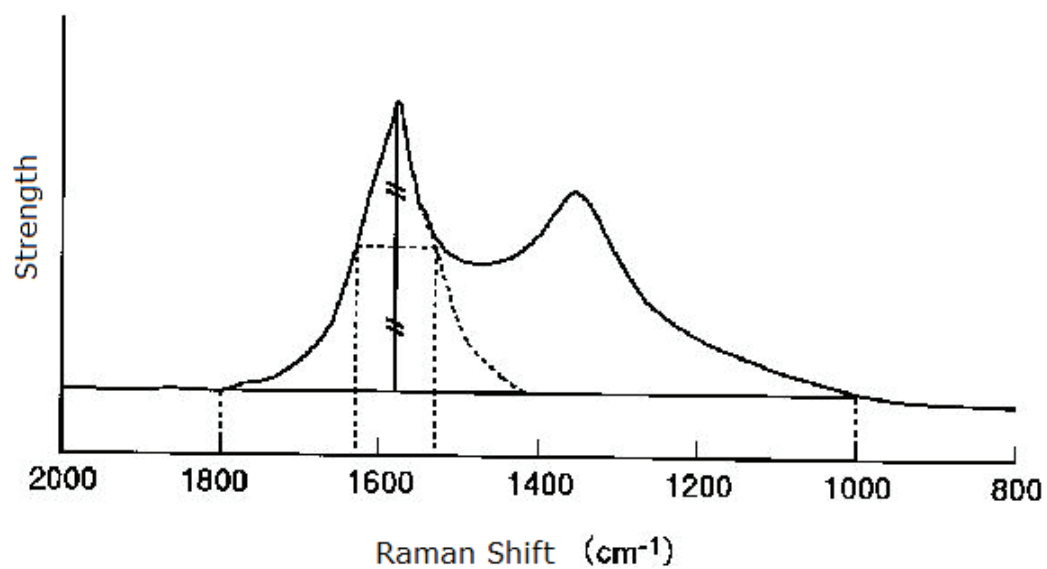
[Fig. 3]

Fig. 3 is an enlarged schematic cross-sectional view of a positive electrode that shows an example of the configuration of the lithium secondary battery in the present invention.

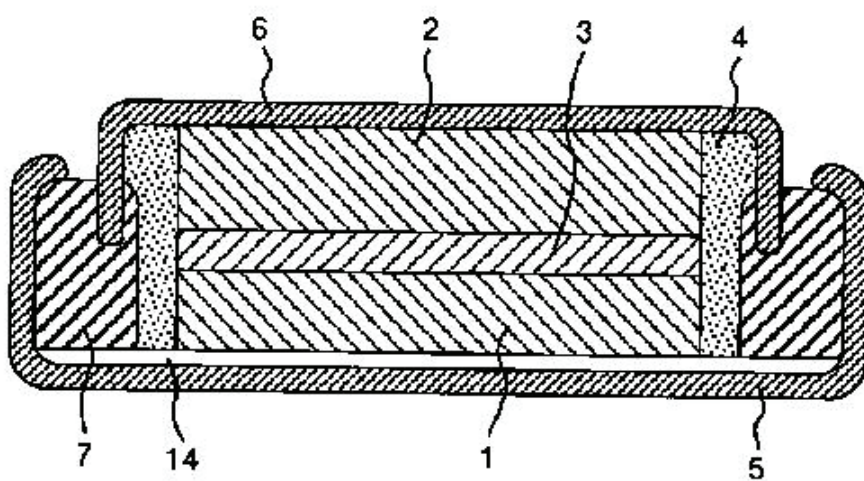
[Key to the Drawings]

- 1: Positive electrode
- 2: Negative electrode
- 3: Separator
- 4: Organic electrolytic solution
- 5: Battery case
- 6: Sealing plate
- 7: Gasket
- 8: Positive electrode current collector
- 9: Co-based oxide
- 10: Conductive material
- 11: Graphite
- 12: Amorphous carbon layer
- 13: Binder
- 14: Al foil sheet

[Fig. 1]

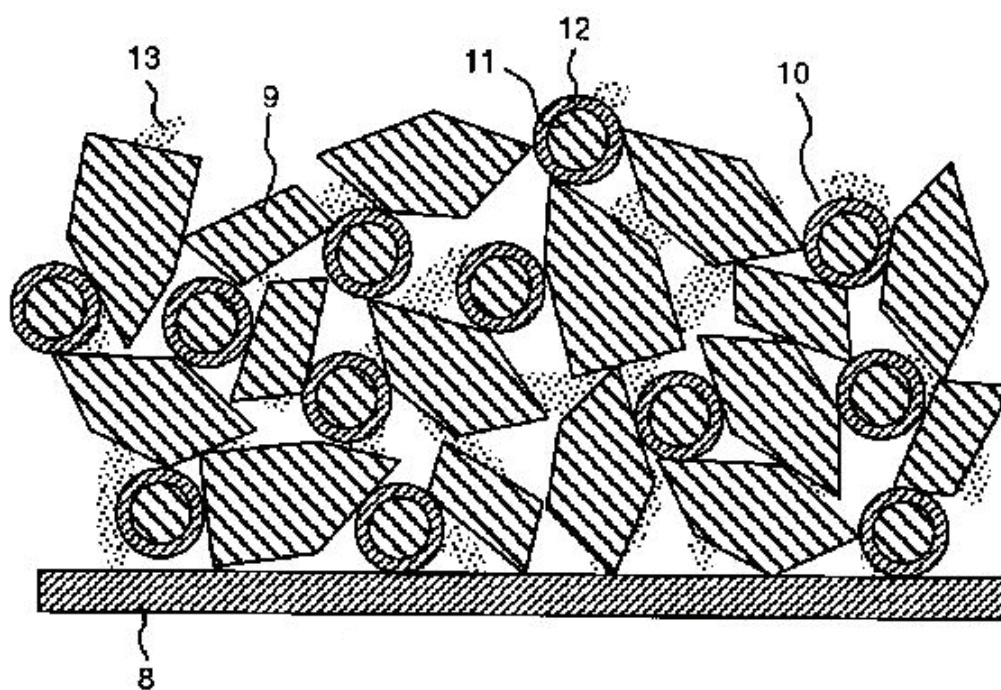


[Fig. 2]



1: Positive electrode; 2: Negative electrode; 3: Separator; 4: Organic electrolytic solution;
5: Battery case; 6: Sealing plate; 7: Packing; 14: Al foil sheet

[Fig. 3]



8: Positive electrode current collector; 9: Co-based oxide; 10: Conductive material; 11: Graphite;
12: Amorphous carbon layer; 13: Binder

Continued From Front Page

(72) [Inventor]

[Name] Hidetoshi HONBO

[Address] Hitachi, Ltd., Hitachi Research Center, 7-1-1 Omikacho, Hitachi-shi, Ibaraki-ken

(72) [Inventor]

[Name] Fusaji KITA

[Address] Hitachi Maxell, Ltd., 1-1-88 Ushitora, Ibaraki-shi, Osaka

(72) [Inventor]

[Name] Tetsuo ITSU

[Address] Hitachi Maxell, Ltd., 1-1-88 Ushitora, Ibaraki-shi, Osaka

[F Terms (Reference)]

5H003 AA02 AA04 BB05 BC01 BC06 BD00 BD03

5H014 AA01 EE10 HH00 HH01 HH04

5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL06 AL07 AM03 AM05 AM07 BJ03 DJ16 DJ17 HJ02 HJ13 HJ19

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A) (11)特許出願公開番号

特開2001-167763

(P2001-167763A)

(43)公開日 平成13年6月22日(2001.6.22)

(51)Int.Cl ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	5 H 0 0 3
4/02		4/02	C 5 H 0 1 4
4/52		4/52	5 H 0 2 9
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 数)

(21)出願番号	特願平11-349782	(71)出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(22)出願日	平成11年12月9日(1999.12.9)	(71)出願人	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
		(72)発明者	山木 孝博 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式 会社日立製作所日立研究所内
		(74)代理人	100068504 弁理士 小川 勝男 (外1名)
		最終頁に続く	

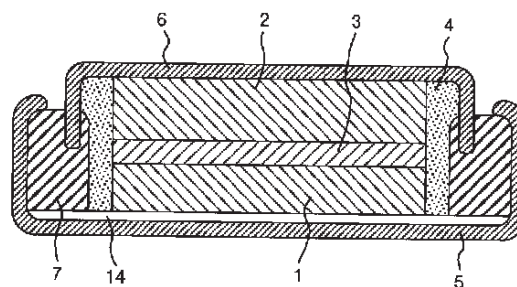
(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】 高エネルギー密度で、かつ、サイクル特性に優れたリチウム二次電池の提供。

【解決手段】 正極活物質として L i および C o を含有する C o 系酸化物と、主成分が炭素である導電材とを含む正極 1 と、負極 2 と、有機電解液 4 を有するリチウム二次電池において、前記 C o 系酸化物が M g、A l、M n、T i および S r から選ばれる少なくとも 1 種を含有し、かつ、前記導電材の少なくともその表層に非晶質炭素質を有するリチウム二次電池。

図 2



1…正極 2…負極 3…セパレータ 4…有機電解液 5…電池ケース
6…封口板 7…パッキング 14…AL箔シート

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質としてLiおよびCoを含有するCo系酸化物と、主成分が炭素である導電材とを含む正極と、負極と、有機電解液を有するリチウム二次電池において、前記Co系酸化物がMg、Al、Mn、TiおよびSrから選ばれる少なくとも1種を含有し、かつ、前記導電材の少なくともその表層に非晶質炭素質を有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 前記Co系酸化物が一般式、 $Li_xCo_yA_zO_2$ （但し、AはMg、Al、Mn、TiおよびSrから選ばれる少なくとも1種で、 $x、y、z$ はそれぞれ $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、 $0.97 \leq y \leq 1.00$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.03$ ）で示されることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 前記導電材は、ラマンスペクトルにおける $1540\text{ cm}^{-1} \sim 1600\text{ cm}^{-1}$ の範囲に存在するピークの半値幅が 100 cm^{-1} 以上である請求項1または2に記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 正極活物質の放電容量が 160 mAh/g 以上で、かつ、充放電を10回繰り返した際の容量保持率が80%以上である請求項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係わり、特に、エネルギー密度が高く、サイクル特性に優れたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 正極にリチウム（Li）およびコバルト（Co）を含有するCo系酸化物を活物質として用いるリチウム二次電池は、高電圧、高容量であるためその需要がますます増えている。

【0003】 従来のCo系酸化物を用いるリチウム二次電池の構成は、コバルト酸リチウム（ $LiCoO_2$ ）が正極活物質に用いられ、負極にはLiを挿入する黒鉛等の炭素材料を含み、正極と負極を隔てるポリエチレン等の高分子多孔質フィルムにリチウム塩を有機溶媒に溶解した有機電解液が含浸されている。

【0004】 特に、 $LiClO_4$ や $LiPF_6$ 等のリチウム塩をエチレンカーボネート（以下ECと云う）やジメチルカーボネート（以下DMCと云う）等の炭酸エステル類の混合溶媒に溶解した有機電解液が、高容量のものが得られるとして広く用いられている。

【0005】 また、Co系酸化物を正極活物質に用いる場合、正極の電気抵抗を減らす目的で導電材が正極に加えられるが、従来は化学的安定性や電気導性の点から、黒鉛等の結晶性の高い炭素材料が用いられてきた。

【0006】 しかしながら、このような $LiCoO_2$ を正極活物質として使用した従来のリチウム二次電池では、充電時の正極の最高電位が、金属Li基準で4.3

V程度に規定され、電池内での $LiCoO_2$ の放電容量は 160 mAh/g 以下に制限されてきた。

【0007】 理論的には、金属Li基準で約4.8Vまで充電することにより、 $LiCoO_2$ の全てのLiが放出され、理論容量は約 274 mAh/g に達するが、このような、エネルギー密度を高めるため充電電位を引き上げると、充放電サイクルの進行により充放電の可逆性が著しく劣化する、いわゆるサイクル劣化の問題があった。

【0008】 このサイクル劣化の要因として、正極の電位が金属Li基準で4.3Vを超えると、 $LiCoO_2$ の結晶構造の菱面体晶から単斜晶への相転移が進行し、Liイオンの挿入と放出の可逆性が損なわれることが挙げられる。

【0009】 さらにまた、別の要因として、充電により高電位となった正極導電材である結晶性の高い炭素材表面で、有機電解液を構成する有機溶媒や、リチウム塩の酸化分解が進行することが挙げられる。この影響は、従来のリチウム二次電池の金属Li基準で4.3Vの充電電位では実用上支障はないが、充電電位を引き上げるにつれて充放電効率の低下が著しくなる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 正極に用いるCo系酸化物のサイクル特性を改善するため、各種の元素を添加することが提案（例えば、特開平8-31408号公報、特開平6-44973号公報）されているが、有機電解液の分解を引き起こす充電電位の引き上げに対しては十分ではない。

【0011】 また、高電位での有機電解液の分解の問題を解決するため、有機電解液の代わりに硫化物系のリチウムイオン伝導性固体電解質を用いることが提案（特開平11-21803号公報）されているが、充放電サイクルの進行による劣化を検討するまでには至っていない。

【0012】 本発明の目的は、上記の問題を解決するため、正極活物質として用いるCo系酸化物と、正極中の導電材を規定して、エネルギー密度が高く、かつ、サイクル特性の優れたリチウム二次電池を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成する本発明の要旨は、正極活物質としてLiおよびCoを含有するCo系酸化物と、主成分が炭素である導電材とを含む正極と、負極と、有機電解液を有するリチウム二次電池において、前記Co系酸化物がMg、Al、Mn、TiおよびSrから選ばれる少なくとも1種を含有し、かつ、前記導電材の少なくともその表層に非晶質炭素質を有することを特徴とするリチウム二次電池にある。

【0014】 このような電池の構成により、充電時における正極の最高電位を、金属Li基準で4.4V～4.8

Vとすることができると同時に、充放電サイクルの進行による充放電の可逆性の劣化を抑制することができる。

【0015】即ち、充電時における正極の最高電位を、金属Li基準で4.4V以上とすることで、正極活物質の放電容量を向上させることができる。これにより、電池内の正極活物質量を低減することができ、負極活物質量を増やすことができる。従って、限られた電池容積において、より高エネルギー密度のリチウム二次電池が得られる。

【0016】なお、このエネルギー密度は、正極の充電10電位を高めるほど大きくなり、理論的には4.8Vまで可能であるが、サイクル劣化の点から、本発明における正極の最高電位の上限は、金属Li基準で4.6V以下がより望ましい。この正極電位の規定は、正極活物質であるCo系酸化物の物性に基因するものであるから、電池内の負極の種類によらず決められるものである。

【0017】なお、前記の充電時における正極の最高電位とは、通常二次電池を満充電状態とするのに必要な定電圧充電もしくは定電流充電における電位が相当する。しかし、充電中の電池の電圧は、充電器により制御され20るものであるから、本発明で規定するところの充電時における正極の最高電位とは、充電器の充電設定電圧に基づくものであってもよい。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明におけるCo系酸化物は、Mg、Al、Mn、TiおよびSrから選ばれる少なくとも1種を含有するもので、充放電サイクルの進行によるCo系酸化物の、相転移に伴う充放電の可逆性の劣化を抑制する効果がある。

【0019】これは、上記の添加元素がCoやLiと置30換もしくはCo系酸化物の結晶構造中に固溶することにより、菱面体晶LiCoO₂の理想的な層状結晶構造が若干歪み、さらにこれらの添加元素が相転移の阻害点として作用することによるものと考えられる。添加する元素の種類は必ずしも1種である必要はなく、複数種の元素を添加してもよい。

【0020】本発明における正極活物質であるCo系酸化物は、一般式、Li_xCo_yA_zO₂（但し、AはMg、Al、Mn、TiおよびSrから選ばれる少なくとも1種であり、x、y、zはそれぞれ0.9≤x≤1.1、400.97≤y≤1.00、0.01≤z≤0.03）で表すことができる。

【0021】xの値は、Co系酸化物の作製段階における化学量論組成からのずれを示すもので、通常0.9≤x≤1.1の範囲のものがよい。

【0022】yの値は、従来のLiCoO₂ではy=1である。yの値は特に限定されないが、y=1に近いほど高い放電容量が得られ、その望ましい値は0.97≤y≤1.00である。

【0023】またAで示す添加元素は、必ずしも1種で50

はなく、複数種の元素であってもよく、また、zの値は0.01≤z≤0.03が望ましい。これは0.01≤zであると、Liイオンの挿入と放出の可逆性に対する添加元素の効果がより十分に得られ、また、z≤0.03であるとより高い放電容量が得られる。

【0024】本発明において正極に用いる導電材は、非晶質炭素もしくは少なくとも表層に非晶質炭素質を有し主成分が炭素である導電材を用いる。これにより、高い充電電位においても有機電解液の酸化分解を抑制することができる。

【0025】導電材の構造としては、導電材全てが非晶質炭素で形成されてもよいが、導電性の点から、電気伝導率の高い黒鉛等の高結晶性の炭素材表面に、非晶質炭素層を有することがより望ましい。特に、好ましい導電材の形態としては、ラマンスペクトルにおいて、1540cm⁻¹～1600cm⁻¹の範囲に存在するピークの半値幅が100cm⁻¹以上のものであり、非晶質炭素質が高結晶性の炭素材表面を十分に覆っているものである。

【0026】なお、本発明におけるラマンスペクトルのピークの半値幅は、図1に示すよう1800cm⁻¹と1000cm⁻¹の信号強度を結ぶ直線をベースラインとし、このベースラインを基準としたピーク高さの1/2の点におけるピークの幅として規定される。

【0027】本発明における表面に非晶質炭素質層を有する炭素導電材の作製法としては、例えば、液状の樹脂、ピッチやタール等に、人造黒鉛等の炭素材を浸漬後焼成することで得られる。また気相法として、プロパンやアセチレン等の炭化水素ガスを熱分解により炭素化し、これを炭素材表面に堆積させることで作製できる。

【0028】さらに、本発明におけるリチウム二次電池の特徴として、Mg、Al、Mn、TiおよびSrから選ばれる少なくとも1種を含有するCo系酸化物を正極活物質として使用し、かつ、少なくともその表層に非晶質炭素質を有する炭素導電材を使用し、充電時における正極の最高電位を金属Li基準で4.4V～4.8V、望ましくは4.4V～4.6Vとすることで、電池内の正極活物質の初期放電容量が160mAh/g以上で、かつ、規定の充放電を10回繰り返した際の電池の容量維持率80%以上のものである。

【0029】本発明の電池に用いる正極には、Co系酸化物と導電材をポリフッ化ビニリデンなどの結着剤を適宜添加した合剤を基に作成される。例えば、アルミ箔などの集電材料を芯材とし成形体に仕上げたものが用いられる。

【0030】また、本発明の電池に用いる負極としては、炭素材料またはLi挿入もしくは化合物の形成が可能な材料を用いて、これに結着剤などを適宜添加した合剤をもとに作成される。例えば、合剤を溶媒に分散させ、銅箔などの集電材料に塗布乾燥後、成形体に仕上げ

たものを用いる。

【0031】炭素材料は、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、あるいは、重質油、コールタール、ピッチ系繊維などを加熱処理して炭化し、粉碎することによって得られる炭素材料を用いる。また、Li挿入もしくは化合物の形成が可能な材料としては、アルミニウムなどの金属、シリコンなどを含む金属酸化物、および、炭素材料を含めたこれらの材料の複合材が挙げられる。

【0032】上記の正極と負極とを隔て、絶縁を目的とするためにポリエチレン、ポリプロピレン等の有機高分子材料で形成される多孔質フィルムや、ゲル状の有機高分子化合物等を挟み込み、これに電池内に注液した有機電解液を含浸する。

【0033】上記の有機電解液としては、従来と同様のもの、例えばリチウム塩を有機溶媒に溶解して使用することができる。該有機溶媒として、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、ジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、ジエチルカーボネート(DEC)などの炭酸エステル類や、 γ -ブチロラクトン(γ -BL)、酢酸メチル(EA)などのエステル類、1,3-ジオキソラン、1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル類が挙げられる。

【0034】その他に、スルホランなどの硫黄化合物、含窒素化合物、含珪素化合物、含フッ素化合物、含リン化合物などの有機溶媒が挙げられ、これらは単独あるいは混合して用いることができる。

【0035】有機溶媒に溶解させるリチウム塩にはLiClO₄、LiCF₃SO₃、LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆などがあり、上記溶媒に0.1~2モル/リットル溶解させる。次に、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0036】〔実施例 1〕本発明の電池形態には、筒型、ボタン型、コイン型、角型などの各種の形態があるが、本実施例ではボタン型電池を例に説明する。

【0037】まず、ECとMECの混合溶媒(EC/MEC=1/2)にLiPF₆を1.4モル/リットル相当加えて、混合することにより有機電解液を調製した。

【0038】導電材として、平均粒径5 μ mの内部が黒鉛で表面に非晶質炭素質層を有する塊状の炭素材(A)を用いた。この導電材のラマンスペクトルを測定したところ1585cm⁻¹のピークの半値幅は104cm⁻¹であった。

【0039】次に、平均粒径7 μ mのAl添加Co系酸化物(LiCo_{0.97}Al_{0.03}O₂)を正極活物質とし、この活物質91.5重量%に、導電材として炭素材

(A)を4.5重量%加えて混合し、結着剤として予め4重量%のポリフッ化ビニリデンをN-メチルピロリドンに溶解させた溶液に分散させてスラリーにした。

【0040】この正極合剤スラリーを、正極集電体であ

るアルミニウム箔(厚さ20 μ m)の片面に塗布量が24.0mg/cm²となるよう均一に塗布し、乾燥後ローラープレス機により正極合剤密度が3.2g/cm³になるよう圧縮成形し、所定の大きさに打ち抜き、円板状の正極を作製した。

【0041】これとは別に、平均粒径20 μ mの鱗片状黒鉛92重量%を、結着剤として予め8重量部のポリフッ化ビニリデンを、N-メチルピロリドンに溶解させた溶液に分散させてスラリーにした。この負極合剤スラリーを、負極集電体として銅箔(厚さ15 μ m)の片面に、塗布量が16.5mg/cm²となるよう塗布し、乾燥後ローラープレス機により負極合剤密度が1.5g/cm³となるよう圧縮成形し、所定の大きさに打ち抜き、円板状の負極を作製した。

【0042】次に、上記の正極1、負極2、セパレータ3の順に電池ケース5に収容した。なお、このセパレータは厚さ25 μ mで気孔率38%の微多孔性ポリエチレンフィルムを用いた。

【0043】また、電池ケース5の内面にはAl箔シート14を配置してある。さらに、上記の有機電解液4を注液し、ポリプロピレン製のパッキング7を介して封口し、図2に示すボタン型のリチウム二次電池を作製した。

【0044】図3は、上記正極1の断面をSEMで観察した場合の拡大模式断面図である。正極集電体8に、Co系酸化物9と、表面に非晶質炭素質層12を有する導電材10が、結着剤13により固着されている。電池内に注液した有機電解液はこれらの隙間に浸透する。

【0045】〔実施例 2〕実施例1とはAlの添加量が異なるCo系酸化物(LiCo_{0.99}Al_{0.01}O₂)を正極活物質とした以外は、実施例1と同様にしてボタン型のリチウム二次電池を作製した。

【0046】〔実施例 3~8〕正極活物質として、Mg添加Co系酸化物(LiCoMg_{0.03}O₂)、Mn添加Co系酸化物(LiCo_{0.97}Mn_{0.03}O₂)、Sr添加Co系酸化物(LiCo_{0.99}Sr_{0.01}O₂)、AlとMn添加Co系酸化物(LiCo_{0.97}Al_{0.02}Mn_{0.01}O₂)、TiとMg添加Co系酸化物(LiCo_{0.98}Ti_{0.02}Mg_{0.01}O₂)、およびAlとTiとMn添加Co系酸化物(LiCo_{0.97}Al_{0.01}Ti_{0.01}Mn_{0.01}O₂)を用い、実施例1と同様にして、それぞれボタン型のリチウム二次電池を作製した。

【0047】〔実施例 9〕正極の塗布量が25.5mg/cm²、負極の塗布量が15.7mg/cm²になるようにして、それぞれ電極を作製し、実施例1と同様にしてボタン型のリチウム二次電池を作製した。

【0048】〔実施例 10〕正極の塗布量が21.7mg/cm²、負極の塗布量が17.5mg/cm²になるようそれぞれ電極を作製し、実施例1と同様にしてボタン型のリチウム二次電池を作製した。

【0049】〔比較例 1〕導電材として、平均粒径5 μm の内部が黒鉛で表面に非晶質炭素層を有する塊状の炭素材(B)を用いた。この導電材のラマンスペクトルを測定したところ1585 cm^{-1} のピークの半値幅は66 cm^{-1} であった。

【0050】平均粒径7 μm の従来型の元素無添加のCo系酸化物(LiCoO_2)を正極活物質とし、導電材として炭素材(B)を用い、それ以外は実施例1と同様にしてボタン型のリチウム二次電池を作製した。

【0051】〔比較例 2〕正極の塗布量が26.5 mg/cm^2 、負極の塗布量が15.3 mg/cm^2 になるようそれぞれ電極を作製し、比較例1と同様にしてボタン型のリチウム二次電池を作製した。

【0052】前記実施例1～8および比較例1のボタン型のリチウム二次電池について、充電電流0.5 mA、正極電位が金属Li基準で4.5 Vまで充電し、4.5 Vに達した後は4.5 Vの定電圧で2時間保持し、放電は*

表 1

*0.5 mAで3.0 Vまで放電するサイクルを繰り返す、充放電試験を行った。

【0053】前記実施例9のボタン型のリチウム二次電池については、上記の充放電試験における充電正極電位を金属Li基準で4.4 Vとした充放電試験を行った。

【0054】同様に前記実施例10のボタン型のリチウム二次電池については、充電正極電位を金属Li基準で4.6 Vとした充放電試験を行った。

【0055】前記比較例2のボタン型のリチウム二次電池については、上記の充放電試験における充電正極電位を、従来のリチウム二次電池と同様の金属Li基準で4.3 Vとした充放電試験を行った。

【0056】以上の充放電試験における電池の初期容量値と、正極活物質初期放電容量および10サイクル後の電池の容量維持率を表1に示す。

【0057】

【表1】

	正極活物質	導電材	充電正極電位 (V:金属Li基準)	電池初期容量 (mAh)	正極活物質初期 放電容量(mAh/g)	10サイクル後 容量維持率(%)
実施例1	$\text{LiCo}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	(A)	4.5	3.99	182	95
実施例2	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	(A)	4.5	4.12	188	94
実施例3	$\text{LiCoMg}_{0.03}\text{O}_2$	(A)	4.5	4.17	190	98
実施例4	$\text{LiCo}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$	(A)	4.5	4.05	184	97
実施例5	$\text{LiCo}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{O}_2$	(A)	4.5	4.24	193	93
実施例6	$\text{LiCo}_{0.97}\text{Al}_{0.02}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$	(A)	4.5	4.00	182	95
実施例7	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Ti}_{0.02}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	(A)	4.5	4.07	184	95
実施例8	$\text{LiCo}_{0.97}\text{Al}_{0.01}\text{Ti}_{0.01}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$	(A)	4.5	4.00	182	93
実施例9	$\text{LiCo}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	(A)	4.4	3.86	165	97
実施例10	$\text{LiCo}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	(A)	4.6	4.19	211	89
比較例1	LiCoO_2	(B)	4.5	4.15	189	75
比較例2	LiCoO_2	(B)	4.3	3.82	157	95

【0058】従来のリチウム二次電池の構成では、比較例1に示すよう充電電位を4.5 Vとすることで、正極活物質の初期放電容量は高いものの、容量維持率が低くサイクル特性が劣る。さらに比較例2に示すよう、サイクル特性を維持するためには、充電電位を4.3 Vとし、正極活物質の初期放電容量を低く押さえないければならない。

【0059】これに対し、実施例1～10においては、正極活物質の初期放電容量160 mAh/g 以上で電池の放電容量が高く、かつ、容量維持率が80%以上とサイクル特性にも優れることが分かる。

【0060】

【発明の効果】本発明によれば、正極にMg、Al、Mn、TiおよびSrから選ばれる少なくとも1種を含有するCo系酸化物を活物質として用い、かつ、少なくとも表層に非晶質炭素質を有する炭素導電材を用いること

で、エネルギー密度が高く、かつ、サイクル特性に優れた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】

【図1】表層が非晶質炭素である炭素材のラマンスペクトルのグラフである。

【図2】本発明のリチウム二次電池の構成の一例を示すボタン型リチウム二次電池の縦断面図である。

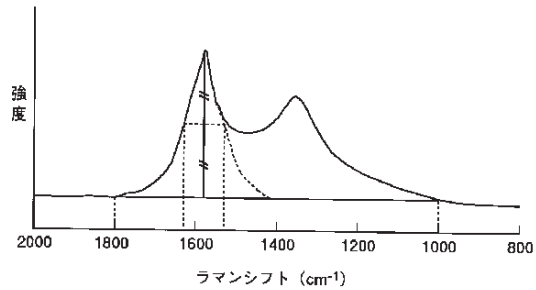
【図3】本発明のリチウム二次電池の構成の一例を示す正極の断面の拡大模式図である。

【符号の説明】

1…正極、2…負極、3…セパレータ、4…有機電解液、5…電池ケース、6…封口板、7…パッキング、8…正極集電体、9…Co系酸化物、10…導電材、11…黒鉛、12…非晶質炭素層、13…結着剤、14…Al箔シート。

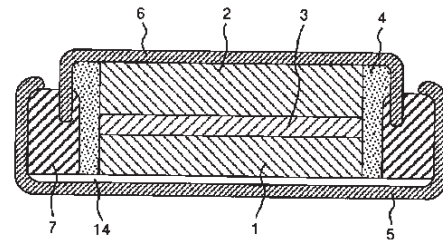
【図1】

図 1



【図2】

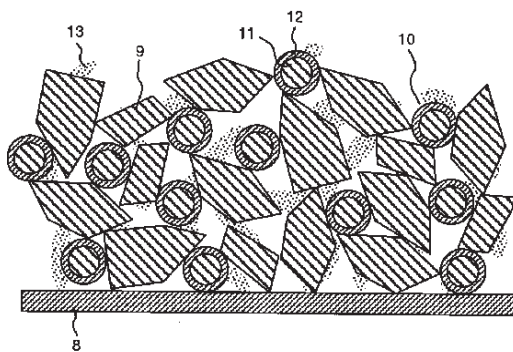
図 2



1…正極 2…負極 3…セパレータ 4…有機電解液 5…電池ケース
6…封口板 7…パッキング 14…AL箔シート

【図3】

図 3



8…正極集電体 9…Co系酸化物 10…導電材
11…黒鉛 12…非晶質炭素層 13…結着剤

フロントページの続き

(72)発明者 本棒 英利
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内
(72)発明者 喜多 房次
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 伊津 哲夫
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
Fターム(参考) 5H003 AA02 AA04 BB05 BC01 BC06
BD00 BD03
5H014 AA01 EE10 HH00 HH01 HH04
5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL06 AL07
AM03 AM05 AM07 BJ03 DJ16
DJ17 HJ02 HJ13 HJ19