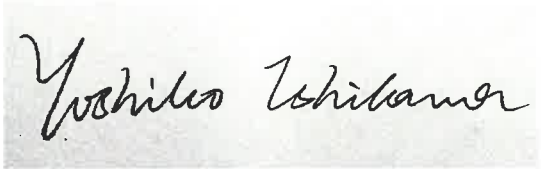
DECLARATION OF TRANSLATION

I, Yoshiko Ishikawa, a translator fluent in Japanese and English languages, on behalf of Phoenix Translations, do declare that attached as Exhibit A is a document written in the Japanese language (353-45352) and attached as Exhibit B is a true and correct translation of the document included as Exhibit A to the best of my knowledge and belief. The translation attached as Exhibit B reflects the form that best reflects the intention and meaning of the original Japanese text.

I hereby declare under penalty of perjury that the foregoing is true and correct.

Executed on: May 30, 2023
Date



Signature _____
YOSHIKO ISHIKAWA

APPLE 1005

EXHIBIT A

(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

特開平10－189052

(43)公開日　平成10年(1998)７月21日

(51)Int.Cl.[6]	識別記号	ＦＩ	
Ｈ０１Ｍ　10/40		Ｈ０１Ｍ　10/40	Ｚ
Ｃ０１Ｂ　31/04	１０１	Ｃ０１Ｂ　31/04	１０１Ｚ
Ｈ０１Ｍ　4/02		Ｈ０１Ｍ　4/02	Ｃ
			Ｄ
4/58		4/58	

審査請求　未請求　請求項の数７　ＯＬ　（全 11 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平8－343403

(22)出願日　平成８年(1996)12月24日

(71)出願人　000226242
日機装株式会社
東京都渋谷区恵比寿３丁目43番２号

(72)発明者　阿部　浩史
静岡県榛原郡榛原町静谷498－１　日機装株式会社静岡製作所内

(72)発明者　村井　剛次
静岡県榛原郡榛原町静谷498－１　日機装株式会社静岡製作所内

(72)発明者　大崎　孝
静岡県榛原郡榛原町静谷498－１　日機装株式会社静岡製作所内

(74)代理人　弁理士　福村　直樹

(54)【発明の名称】　非水電解液系二次電池

(57)【要約】

【課題】　破裂および発火の危険が無く、サイクル特性に優れ、かつ、より高い負荷に対する安定性が良好な非水電解液系二次電池を提供する。

【解決手段】　比表面積が大きくとも５m^2／ｇであり、かつ平均アスペクト比が２～３０である黒鉛化気相成長炭素繊維を加圧成形してなる、特定の充填密度を有する加圧成形体を有する負極と、リチウム含有複合酸化物を有する正極と、カーボネート混合溶媒にリチウム塩を溶解した電解液とを有する非水電解液系二次電池、

【特許請求の範囲】

【請求項１】　比表面積が大きくとも５m^2／ｇであり、かつ平均アスペクト比が２～３０である黒鉛化気相成長炭素繊維を加圧成形して得られ、且つ充填密度が１．２～２．０ｇ／cm^3であるように加圧成形された加圧成形体を有する負極と、リチウム含有複合酸化物を有してなる正極と、環状カーボネートおよび鎖状カーボネートの混合溶媒にリチウム塩を溶解してなる電解液とを有することを特徴とする非水電解液系二次電池。

【請求項２】　前記リチウム含有複合酸化物が、第３Ｂ族金属、第６Ａ族金属、第７Ａ族金属、および第８族金属よりなる群から選択される少なくとも１種の金属と、リチウムとを有する複合酸化物である前記請求項１に記載の非水電解液系二次電池。

【請求項３】　前記リチウム含有複合酸化物が、下記一般式（Ｉ）で表されるリチウム複合酸化物および$LiMn_2O_4$よりなる群から選択される少なくとも１種である前記請求項１に記載の非水電解液系二次電池。

$LiNi_{1-x}M_xO_2$　・・・（Ｉ）

（但し、前記式中、Ｍは、アルミニウム、マンガン、クロム、コバルト、および鉄を示し、Ｘは０、１、および０～１の間の任意の数を示す。）

【請求項４】　比表面積が大きくとも５m^2／ｇであり、かつ平均アスペクト比が２～３０である黒鉛化気相成長炭素繊維により形成された負極と、リチウム含有複合酸化物を有してなる正極と、環状カーボネートおよび鎖状カーボネートの混合溶媒にリチウム塩を溶解してなる電解液とを備え、前記負極の設計容量が、前記正極の設計容量よりも大きいことを特徴とする非水電解液系二次電池。

【請求項５】　前記正極の設計容量に対する前記負極の設計容量が１を超え、かつ１．６以下である前記請求項４に記載の非水電解液系二次電池。

【請求項６】　前記リチウム含有複合酸化物が、第３Ｂ族金属、第６Ａ族金属、第７Ａ族金属、および第８族金属よりなる群から選択される少なくとも１種の金属と、リチウムとを有する複合酸化物である前記請求項４に記載の非水電解液系二次電池。

【請求項７】　前記リチウム含有複合酸化物が、下記一般式（Ｉ）で表されるリチウム複合酸化物および$LiMn_2O_4$よりなる群から選択される少なくとも１種である前記請求項４に記載の非水電解液系二次電池。

$LiNi_{1-x}M_xO_2$　・・・（Ｉ）

（但し、前記式中、Ｍは、アルミニウム、マンガン、クロム、コバルト、および鉄を示し、Ｘは０、１、および０～１の間の任意の数を示す。）

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】この発明は、非水電解液系二次電池に関し、さらに詳しくは、安全性と負荷特性の改善された非水電解液系二次電池に関する。

【０００２】

【従来の技術】気相成長炭素繊維は、超微粒子状の鉄やニッケルなどの金属を触媒として炭素化合物を８００～１，３００℃に加熱することによりこれを熱分解して製造することができる。この気相成長炭素繊維は熱処理することにより容易に黒鉛構造に転化する特長を有している。例えば２，８００℃以上で加熱処理した黒鉛化気相成長炭素繊維は、結晶欠陥が少なく、炭素六角格子の網面が繊維軸の周りにチューブ状に発達しており、前記炭素六角格子の網面の外側には、年輪のように、同様の網面層が同心円状に発達している。それ故にこの黒鉛化気相成長炭素繊維は、高強度かつ高弾性であり、しかも高い熱伝導性や電気導電性を有している。

【０００３】この黒鉛化気相成長炭素繊維の特性を利用した応用例として、黒鉛化気相成長炭素繊維を電極活物質として用いた非水電解液系二次電池が挙げられる。

【０００４】通常、この非水電解液系二次電池は、負極、セパレータ、正極および電解液を有してなる。

【０００５】負極に用いられる物質としては、炭素質材料たとえば、天然黒鉛、人造黒鉛、ハードカーボンとも呼ばれる難黒鉛性炭素、メソカーボンマイクロビーズ、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維などを挙げることができる。

【０００６】正極に用いられる物質としては、リチウム含有複合酸化物たとえば、コバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）、マンガン酸リチウム（$LiMn_2O_4$、$LiMnO_2$）、ニッケル酸リチウム（$LiNiO_2$）などを挙げることができる。

【０００７】電解液に用いられる物質としては、リチウム塩と有機溶媒とを混合した非水電解液を挙げることができる。前記リチウム塩としては$LiClO_4$、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiAsF_6$、$LiCF_3SO_3$などを挙げることができる。前記有機溶媒としてはエチレンカーボネート（以下、ＥＣと示す場合がある）、プロピレンカーボネート（以下、ＰＣと示す場合がある）、ジメチルカーボネート（以下、ＤＭＣと示す場合がある）、ジエチルカーボネート（以下、ＤＥＣと示す場合がある）、メチルエチルカーボネート（以下、ＭＥＣと示す場合がある）などを挙げることができる。

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】近年、電気自動車用電池、家庭用電力貯蔵システム等の大型電池として、エネルギー密度が高く、サイクル特性の優れた非水電解液系二次電池が注目されている。

【０００９】ところで、一般にリチウムイオン二次電池は、過充電をした場合、あるいは充電電流を高くした場合等において、負極表面にリチウムが針状に析出して、正極と負極との間に介装されているセパレータを突き破ることがあるのでショートしやすくなる、その結果とし

て、リチウムイオン二次電池が爆発して発火することもある。また、過充電により電解液が分解してしまった場合、リチウムイオン二次電池のサイクル寿命が低下する。逆に過放電をすると、電極活物質が被覆されている集電体が溶解し、その結果として、リチウムイオン二次電池のサイクル寿命が著しく低下する。このような諸問題を回避するために、リチウムイオン二次電池には、過充電または過放電を防止するための安全装置が付属されている。

【００１０】また、従来からリチウムイオン二次電池の低温特性やサイクル特性を高めることを目的として、粘度の低い鎖状カーボネートを有してなる有機溶媒が前記有機溶媒として採用されており、例えばエチレンカーボネートと、プロピレンカーボネート等の環状カーボネートと、鎖状カーボネートとの混合溶媒が採用されていたが、安全性の問題があった。前記安全性の問題とは、例えば、上述したショートを起こした場合、あるいは釘刺し試験のような短絡を起こした場合等において、大電流が流れてリチウムイオン二次電池の温度が高くなり、前記溶媒が分解してガスを発生して、電池が破裂し、さらには発火するという問題である。前記問題の原因としては、鎖状カーボネートの沸点が低いこと、鎖状カーボネートの蒸気圧が高いこと、黒鉛を有する前記負極における黒鉛結晶の断層が露出している部分（断層活性反応部）が前記溶媒の分解反応、特にプロピレンカーボネートのガス発生電気分解反応を促進すること、すなわち前記断層活性反応部が前記溶媒の分解反応に対して触媒作用を有すること、負極の設計容量が不足していると負極側にリチウムが析出すること等の要因を挙げることができる。

【００１１】さらに、従来のリチウムイオン二次電池は、サイクル特性だけでなく、電極の導電性も十分満足するものとは言えず、サイクル特性に優れ、かつ、より高い負荷に対する安定性が良好な二次電池すなわち高い電流値での充放電においても高い容量を示す二次電池が望まれている。

【００１２】前記電極、特に負極の導電性を改善するためには、従来、電極にアセチレンブラック等の導電補助材料を少量添加していたが、導電補助材料の添加は電極中の活物質比率を下げるので、容量低下を起こしてしまう。しかも、本願発明者の見い出したところによると、電極に導電補助材料を添加すること自体が、電池の不安全性を高めていた。その理由としては、導電補助材料の比表面積が気相成長炭素繊維の比表面積に比べて非常に大きいということを挙げることができる。それ故に導電補助材料の添加が極少量であっても、電極における活物質の平均比表面積を増大させてしまうのである。

【００１３】本発明の目的は、前記混合溶媒として、低沸点のジメチルカーボネート（略号；ＤＭＣ）、ジエチルカーボネート（略号Ｉ；ＤＥＣ）等の鎖状カーボネートを採用した場合に生じるであろう安全性の問題を解決し、優れた安全性と負荷特性を有する非水電解液系二次電池を提供することにある。

【００１４】本発明の他の目的は、寿命の長い非水電解液系二次電池を提供することにある。

【００１５】本発明の目的は、溶媒の分解反応を抑制することによって、安全性の高い非水電解液系二次電池を提供することにある。

【００１６】本発明の目的は、電池が破裂して発火するという危険がない、安全性の高い非水電解液系二次電池を提供することにある。

【００１７】本発明の目的は、電極自体の導電性が高く、サイクル特性に優れ、かつ、より高い負荷に対する安定性が良好な非水電解液系二次電池すなわち高い電流値での充放電においても高い容量を示す非水電解液系二次電池を提供することにある。

【００１８】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決することを目的とする非水電解液系二次電池は、（１）　比表面積が大きくとも５m^2／ｇであり、かつ平均アスペクト比が２～３０である黒鉛化気相成長炭素繊維を加圧成形して得られ、且つ充填密度が１．２～２．０ｇ／cm^3であるように加圧成形された加圧成形体を有する負極と、リチウム含有複合酸化物を有してなる正極と、環状カーボネートおよび鎖状カーボネートの混合溶媒にリチウム塩を溶解してなる電解液とを有することを特徴とする非水電解液系二次電池、（２）　前記（１）に記載のリチウム含有複合酸化物が、第３Ｂ族金属、第６Ａ族金属、第７Ａ族金属、および第８族金属よりなる群から選択される少なくとも１種の金属と、リチウムとを有する複合酸化物である前記（１）に記載の非水電解液系二次電池、（３）　前記（１）に記載のリチウム含有複合酸化物が、下記一般式（Ｉ）で表されるリチウム複合酸化物および$LiMn_2O_4$よりなる群から選択される少なくとも１種である前記（１）に記載の非水電解液系二次電池、

$LiNi_{1-x}M_xO_2$　・・・（Ｉ）

（但し、前記式中、Ｍは、アルミニウム、マンガン、クロム、コバルト、および鉄を示し、Ｘは０、１、および０～１の間の任意の数を示す。）

（４）　比表面積が大きくとも５m^2／ｇであり、かつ平均アスペクト比が２～３０である黒鉛化気相成長炭素繊維により形成された負極と、リチウム含有複合酸化物を有してなる正極と、環状カーボネートおよび鎖状カーボネートの混合溶媒にリチウム塩を溶解してなる電解液とを備え、前記負極の設計容量が、前記正極の設計容量よりも大きいことを特徴とする非水電解液系二次電池、（５）　前記（４）に記載の正極の設計容量に対する前記負極の設計容量が１を超え、かつ１．６以下である前記（４）に記載の非水電解液系二次電池、（６）　前記

（４）に記載のリチウム含有複合酸化物が、第３Ｂ族金属、第６Ａ族金属、第７Ａ族金属、および第８族金属よりなる群から選択される少なくとも１種の金属と、リチウムとを有する複合酸化物である前記（４）に記載の非水電解液系二次電池、および（７）　前記（４）に記載のリチウム含有複合酸化物が、下記一般式（Ｉ）で表されるリチウム複合酸化物および$LiMn_2O_4$よりなる群から選択される少なくとも１種である前記（４）に記載の非水電解液系二次電池である。

【００１９】$LiNi_{1-X}M_XO_2$・・・（Ｉ）

（但し、前記式中、Ｍは、アルミニウム、マンガン、クロム、コバルト、および鉄を示し、Ｘは０、１、および０～１の間の任意の数を示す。）

【００２０】

【発明の実施の形態】

（１）負極

本発明に係る非水電解液系二次電池における好ましい負極は、黒鉛化気相成長炭素繊維を用いて形成された加圧成形体を有する。

【００２１】本発明に係る非水電解液系二次電池における負極は、黒鉛化気相成長炭素繊維を有してなる。好ましい負極は、集電体の表面に活物質を被覆してなる加圧成形体から得られ、前記活物質は集電体の表面に積層されて活物質層を形成する。前記活物質はバインダーによって互いに接合された黒鉛化気相成長炭素繊維を有してなる。

【００２２】(1-1) 黒鉛化気相成長炭素繊維

この発明の非水電解液系二次電池の負極に用いる黒鉛化気相成長炭素繊維は、その比表面積が大きくとも５m^2／ｇであり、好ましくは大きくとも３m^2／ｇであり、更に好ましくは大きくとも２m^2／ｇである。前記黒鉛化気相成長炭素繊維はその比表面積が５m^2／ｇを越えると、この発明の目的を達成することができなくなり、充放電効率が実用に適さない程に低下し、サイクル寿命も短くなる。換言すると、黒鉛化気相成長炭素繊維は、その比表面積が上記値よりも小さいと、次の理由により板状黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ等の球状黒鉛およびメソカーボン炭素繊維に比べて、有利である。すなわち、黒鉛化気相成長炭素繊維は炭素六角格子のチューブ状網面が繊維軸を中心として年輪状に積層されているので、アスペクト比が２～３０に切断された黒鉛化気相成長炭素繊維では、黒鉛結晶断面の露出部分はその両端切断面のみであり、それが溶媒の電気分解の触媒作用を低下させる原因になる。これに対し、板状黒鉛では、その全側面、他の黒鉛ではその表面のほとんどが露出面になるから、安全性に劣る。

【００２３】更に言うと、前記黒鉛化気相成長炭素繊維の比表面積が大きくとも５m^2／ｇであると、前記負極における黒鉛結晶の断層が露出している部分（断層活性反応部）による前記溶媒の分解反応の促進、すなわち前記断層活性反応部による前記溶媒の分解反応に対する触媒作用を著しく抑制することができる。

【００２４】前記比表面積が５m^2／ｇを越えると、電池の両極が短絡された場合（外部短絡時）には、電池から多量の白煙が噴出し、電池の正極キャップが破裂してしまうほどの発煙を伴うこともある。

【００２５】逆に、前記比表面積が大きくとも５m^2／ｇであると、前記発煙の量を著しく抑制することができ、前記破裂を防止することができる。このように特定の比表面積を有する黒鉛化気相成長炭素繊維で形成された電極を用いると、非水電解液系二次電池は、電池の安全性を著しく向上させることができる。

【００２６】比表面積の下限は、繊維の形により決定される。繊維が理想的な円筒状であるとして、その平均の直径・長さ・密度から理論値が計算できる。直径・長さのいずれか一方はアスペクト比に変更されても計算可能である。繊維に凹凸や孔が存在したり、繊維が粉砕された破片や微粉末が混じっているとこの理論比表面積より大きい値となる。この比表面積をこの理論比表面積より小さくすることは理論的には不可能であることは、容易に理解され得ることである。

【００２７】さらに黒鉛化気相成長炭素繊維を使用すると、特定の充填密度において負極の電導度あるいは導電性が高くなり、比表面積の著しく高い高導電性カーボンブラック例えばアセチレンブラック等の導電補助材料を負極に添加する必要がなくなるので電池の安全性を著しく向上させることができる。

【００２８】なお、前記比表面積は、ＢＥＴ法により測定することができる。

【００２９】この発明の黒鉛化気相成長炭素繊維は、その平均アスペクト比が２～３０であり、好ましくは３～２０、さらに好ましくは５～１５である。前記黒鉛化気相成長炭素繊維の平均アスペクト比が２～３０であるとこの発明の目的を良く達成することができ、換言すると、平均アスペクト比が３０を越えるとシート状の電極に成形することができないという不都合を生じ、負極の充填密度が低くなってしまい、負荷特性および安全性に問題が生じる。また平均アスペクト比が２未満であると比表面積が５m^2／ｇより大きくなるという不都合を生じる。

【００３０】前記平均アスペクト比が２～３０であると、前記黒鉛化気相成長炭素繊維同士の接触が良好に行なわれ、電極自体の導電性が高くなる。前記導電性が高くなると、負荷が大きいことにより大電流が流れても、電極の集電体と電極表面との電位差が大きくならず、すなわち電極の芯部から電極の表面まで均一に充放電可能になり、充放電容量が増加する。よって高い電流値での充放電においても高い容量を示す非水電解液系二次電池を提供することができる。

【００３１】前記平均アスペクト比が２未満であると、

接触抵抗が大きくなって導電性は下がる。また前記平均アスペクト比が３０を越えると電極内の充填密度が低下して導電性は下がる。前記平均アスペクト比が２未満あるいは３０を越える場合には導電性が下がるので、電池性能が低下してしまう。従来、導電性を高くするには前記導電補助材料を添加しなければならなかったが、前記平均アスペクト比が２～３０であると電極自体の導電性が高くなるので、前記導電補助材料を添加する必要がなく、しかもより安全な非水電解液系二次電池を提供することができる。

【００３２】黒鉛化気相成長炭素繊維は、通常、その平均直径が１～１０μｍ、好ましくは２～５μｍである。黒鉛化気相成長炭素繊維の平均直径が、１～１０μｍであると、負極を形成するために黒鉛化気相成長炭素繊維をバインダーとともに有機溶媒に分散する際、その分散が容易に実現され、繊維同士の接触も容易になる。前記繊維同士の接触が容易になることによって、特定の充填密度で形成された前記負極の導電性ないし電導度は高くなり、カーボンブラック例えばアセチレンブラック等の導電補助材料を添加する必要がないばかりか、他の黒鉛材料に導電補助材を添加したものより導電性が高くなり、しかも導電補助剤添加による比表面積の増加もなく、それらの両方の効果により、より安全な非水電解液系二次電池を提供することができる。

【００３３】なお、前記黒鉛化気相成長炭素繊維の平均アスペクト比は、前記黒鉛化気相成長炭素繊維を電子顕微鏡写真に撮り、電子顕微鏡写真を観察し、電子顕微鏡写真に写された前記黒鉛化気相成長炭素繊維から１，０００のサンプルを無作為に選択し、選択した前記黒鉛化気相成長炭素繊維をチューブ状の形態と仮定して、選択した前記黒鉛化気相成長炭素繊維の長さおよび直径を測定し、その長さと直径とから各黒鉛化気相成長炭素繊維のアスペクト比とし、１，０００のサンプルについてのアスペクト比を平均することにより、求められ、前記黒鉛化気相成長炭素繊維の平均直径は、選択した前記黒鉛化気相成長炭素繊維の直径を測定し、１，０００のサンブルについての直径を平均することにより、求められる。

【００３４】この発明の黒鉛化気相成長炭素繊維は、高度に発達した黒鉛構造を有し、多数の六員環パターンの黒鉛網面の発達度合いの点から、黒鉛網面間距離（d_{002}）すなわち隣接する網面間の距離は通常大きくとも０．３３８ｎｍ、好ましくは、大きくとも０．３３７ｎｍ、更に好ましくは、０．３３５５～０．３３６５ｎｍである。

【００３５】また、この発明の黒鉛化気相成長炭素繊維は、その黒鉛網面が積層した厚さすなわち黒鉛結晶子の厚さ（L_c）が通常小さくとも４０ｎｍ、好ましくは小さくとも６０ｎｍ、更に好ましくは小さくとも８０ｎｍである。

【００３６】Ｘ線回折によるL_cの測定は、その値が１００ｎｍ以上のものは、測定値に信頼性がないと言われており、また他に常用できる測定方法もないので、上限値を定めることはできない。しかし、その値が対象の炭素１個の大きさを越えることがなく、年輪構造の気相成長炭素繊維の場合は繊維の半径を越えることがあり得ないことは容易に理解される。

【００３７】前記黒鉛化気相成長炭素繊維の中でも、黒鉛網面間距離が０．３３８ｎｍを越え、あるいは黒鉛結晶子の厚さが４０ｎｍ未満であると、リチウムイオン二次電池の場合、リチウムカチオンのインターカーレーションが十分に行われず、リチウムイオン二次電池用負極として使用することが不適当になることがある。

【００３８】尚、黒鉛網面間距離および黒鉛結晶子の厚さは、「炭素技術Ｉ」（科学技術社出版、１９７０年発行）の第５５頁に記載の、日本学術振興会により定められた学振法により測定可能である。

【００３９】この発明の黒鉛化気相成長炭素繊維は、電子スピン共鳴吸収法により測定したその好ましいスピン密度が大きくとも8×10^{18}spins/g 、さらに好ましくは大きくとも7×10^{18}spins/g である。

【００４０】このスピン密度は、電子スピン共鳴吸収法により測定することができる。

【００４１】この発明の黒鉛化気相成長炭素繊維は、次のようにして好適に製造することができる。

【００４２】すなわち、この発明の黒鉛化気相成長炭素繊維は、所定の形態を有する黒鉛化気相成長炭素繊維を、ハイブリダイザー等の装置を利用して高衝撃力をもって繊維を破断すること、あるいは静水圧等方加圧装置を利用して加圧圧縮すること等により製造されることができる。

【００４３】ここで前記所定の形態を有する黒鉛化気相成長炭素繊維は、気相成長炭素繊維を黒鉛化処理することにより得ることができる。

【００４４】前記気相成長炭素繊維は、気相成長法により製造することができる。

【００４５】具体的には、特開昭５２－１０７３２０号、特開昭５７－１１７６２２号、特開昭５８－１５６５１２号、特開昭５８－１８０６１５号、特開昭６０－１８５８１８号、特開昭６０－２２４８１５号、特開昭６０－２３１８２１号、特開昭６１－１３２６３０号、特開昭６１－１３２６００号、特開昭６１－１３２６６３号、特開昭６１－２２５３１９号、特開昭６１－２２５３２２号、特開昭６１－２２５３２５号、特開昭６１－２２５３２７号、特開昭６１－２２５３２８号、特開昭６１－２７５４２５号、特開昭６１－２８２４２７号、特開平５－２２２６１９号の各公報に記載の方法により、気相成長炭素繊維を製造することができる。

【００４６】前記黒鉛化処理は、前記気相成長炭素繊維を２，０００℃以上、好ましくは２，０００℃～３，０

００℃の範囲に加熱処理することにより、行なわれる。

【００４７】ただし、その直径が７０ｎｍ以下の前記気相成長炭素繊維は、上記条件で生成した段階で、充分黒鉛状になっている場合があり、その場合には前記黒鉛化処理である加熱処理をすることなく、前記気相成長炭素繊維を黒鉛化気相成長炭素繊維として負極に採用することができる。

【００４８】加熱処理の雰囲気としては不活性ガス雰囲気が通常採用される。加熱処理時間は通常５分以上である。

【００４９】(1-2) バインダー

前記バインダーとしては、ポリフッ化ビニリデンおよびポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素化樹脂、ポリエチレンおよびポリプロピレンなどのポリオレフィンまたはこれらの共重合体などを挙げることができる。

【００５０】(1-3) 集電体

前記集電体は、電池用電極の支持体としての機能、耐薬品性、電気化学的安定性および導電性機能を有する素材が好ましく、通常、銅、アルミニウム、鉄などの金属で形成される。集電体として好ましい金属は銅およびアルミニウムである。通常、負極の集電体としてより好ましい金属は銅であり、正極の集電体としてより好ましい金属はアルミニウムである。集電体の形態は、二次電池の形態に応じて適宜に決定されるが、通常薄いシートである。

【００５１】(1-4) 負極の製造方法

本発明に係る非水電解液系二次電池における負極の製造方法は、まず、負極活物質としての黒鉛化気相成長炭素繊維を、前記バインダーとともに溶媒に分散する。そして、この分散液を集電体の表面に塗布する。そして、これを乾燥した後、加圧処理する。このようにして、集電体表面に負極活物質層を形成してなる成形体、すなわち黒鉛化気相成長炭素繊維を加圧成形して得られた加圧成形体を負極として用いる。

【００５２】前記溶媒としては、極性有機溶媒、特に非水性極性溶媒が好適であり、たとえばＮ－メチル－２－ピロリドンが好適である。この溶媒によって、前記分散液の粘度は２０～７０ｄＰａ・ｓ、好ましくは２５～６０ｄＰａ・ｓ、更に好ましくは３５～５０ｄＰａ・ｓとなるように調節される。

【００５３】前記集電体に前記分散液を塗布する場合、活物質層の厚みおよび塗布面積等については、二次電池の規模に応じて適宜に決定され、分散液の塗布方法としては、刷毛塗り、ディッピング、コータ塗工、吹き付け塗装等適宜の手段が採用される。

【００５４】前記集電体に前記分散液を塗布した後、塗布面を乾燥する。この乾燥に際し、乾燥雰囲気を、酸素濃度が高くとも１００ｐｐｍ、好ましくは高くとも８０ｐｐｍ、更に好ましくは高くとも５０ｐｐｍに調整された脱酸素雰囲気にするのが好ましい。上記脱酸素雰囲気下では、高温度下における乾燥においても集電体の酸化を抑制することができるという点で好ましい。上記脱酸素雰囲気下での乾燥時間としては、通常５～６０分であり、好ましくは１０～４０分である。また、乾燥温度としては、通常１００～１８０℃、好ましくは１２０～１６０℃である。

【００５５】前記分散液を塗布、乾燥した集電体は、更に加圧処理される。加圧処理装置としては、たとえばプレス機、ロールプレス機などの装置が利用される。加圧処理装置としてロールプレス機を用いる場合は、集電体の表面に形成された負極活物質層の厚さに対して４０～６０％減のクリアランスでもってプレスするのが良い。

【００５６】前記加圧成形体の充填密度は、１．２～２．０ｇ／ｃｍ^{3}であり、好ましい充填密度は１．４～２．０ｇ／ｃｍ^{3}であり、更に好ましくは１．５～１．８ｇ／ｃｍ^{3}である。前記加圧成形体の充填密度が１．２ｇ／ｃｍ^{3}を下回ると、電極の導電性が低下し、本発明の二次電池における負荷特性及び安全性の効果を十分に奏することができない。一方、１．２～２．０ｇ／ｃｍ^{3}であると、この発明の目的を良く達成することができる。

【００５７】本発明における負極活物質層は、前記バインダーによって互いに接合された前記黒鉛化気相成長炭素繊維を含有する。そして負極活物質層中の黒鉛化気相成長炭素繊維の含有割合は、負極活物質層の全体重量を１００として、通常８５～９７重量%、好ましくは８７～９５重量%である。

【００５８】（２）正極

本発明に係る非水電解液系二次電池における正極は、リチウム含有複合酸化物を有してなる。好ましい正極は、リチウム含有複合酸化物および導電性無機物質をバインダーに分散してなる活物質層を、集電体の表面に被覆して形成される。

【００５９】前記リチウム含有複合酸化物としては、第３Ｂ族金属、第６Ａ族金属、第７Ａ族金属及び第８族金属よりなる群から選択される少なくとも一種の金属と、リチウムとを有するリチウム含有複合酸化物を挙げることができる。好適なリチウム含有複合酸化物としては、下記一般式で表されるリチウム複合酸化物及び$LiMn_2O_4$よりなる群から選択される少なくとも一種を挙げることができる。

【００６０】$LiNi_{1-x}M_xO_2$

（ただし、前記式中、Ｍはアルミニウム、マンガン、クロム、コバルト及び鉄を示し、Ｘは０、１及び０～１の間の任意の値を示す。）

更に好ましいリチウム含有複合酸化物としては、例えば、コバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）、マンガン酸リチウム（$LiMn_2O_4$）、ニッケル酸リチウム（$LiNiO_2$）などを挙げることができる。前記リチウム含有複合酸化物はその一種を単独で使用することもでき

るし、またそれら二種以上を併用することもできる。

【００６１】前記導電性無機物質としては、たとえばアセチレンブラック、人造黒鉛、ケッチェンブラックインターナショナル社製のケッチェンブラックと呼ばれるカーボンブラック、気相成長炭素繊維等を挙げることができる。

【００６２】前記バインダーおよび前記集電体としては、負極を形成する場合に使用されるものと同様のものを挙げることができる。なお、正極に使用されるものと負極に使用されるものとは、互いにその種類が相違しても同じであっても良い。

【００６３】本発明の非水電解液系二次電池の正極の製造方法は、まず、正極活物質としてのリチウム含有複合酸化物および導電性無機物質を、バインダーとともに溶媒に分散する。そして、この分散液を集電体の表面に塗布する。そして、これを乾燥した後、加圧処理する。正極の形状については特に制限がない。

【００６４】前記溶媒としては、負極を形成する場合に使用されるものと同様のものを挙げることができる。たとえばＮ－メチル－２－ピロリドンが好ましい。このような溶媒に前記リチウム含有複合酸化物を分散するにあたり、前記リチウム含有複合酸化物の溶媒に対する割合は、通常、５０～７０重量%であり好ましくは５５～６５%である。なお、正極に使用されるものと負極に使用されるものとは、互いにその種類が相違しても同じであっても良い。

【００６５】前記集電体に前記分散液を塗布する場合の、活物質層の厚みおよび塗布面積、分散液の塗布方法、塗布後の乾燥方法、加圧処理方法等も、負極を形成する場合と同様である。

【００６６】本発明における正極の活物質層は、前記リチウム含有複合酸化物および前記導電性無機物質と、前記バインダーとを含有する。そして、正極の活物質層の全体重量を１００として、前記リチウム含有複合酸化物の含有割合は、通常８０～９５重量%、好ましくは８５～９２重量%であり、導電性無機物質の含有割合は、通常１５～３重量%、好ましくは８～４重量%である。

【００６７】前記分散液を塗布する集電体は、通常の場合金属シートが採用され、好ましくはアルミニウムシートが採用される。

【００６８】前記乾燥方法については特に制限がなく、状況に応じて適宜の方法を採用することができる。

【００６９】本発明の正極の加圧処理における充填密度は、２．２～３．５ｇ／ｃｍ^3、好ましくは２．５～３．３ｇ／ｃｍ^{3}となるように、加圧成形処理されるのが望ましい。

【００７０】（３）二次電池の製造方法

本発明に係る非水電解液系二次電池は、負極、正極および非水電解液を用いて製造することができる。

【００７１】前記非水電解液は、リチウム塩を含有する。リチウム塩の濃度は、通常０．８～２．０モル／リットルであり、好ましくは１～１．８モル／リットルであり、更に好ましくは１～１．６モル／リットルである。リチウム塩の濃度が前記範囲内である場合には、この発明の目的を良く達成することができ、高温度下あるいは低温度下でのサイクル特性に優れるという利点が生じる。

【００７２】前記リチウム塩としては、$LiClO_4$、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiAsF_6$、$LiCF_3SO_3$などを挙げることができ、これらはその一種を単独で使用することもできるし、これらの二種以上を併用することもできる。これらの中でも好ましいのは、$LiPF_6$である。

【００７３】前記非水電解液の溶媒は、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒である。

【００７４】前記環状カーボネートとしては、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などが挙げられ、１種単独または２種以上を混合して用いることができる。また前記鎖状カーボネートとしては、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などが挙げられ、１種単独または２種以上を混合して用いることができる。２種以上のカーボネートの組み合わせとして、例えば、エチレンカーボネートとジメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジメチルカーボネート、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートなどを挙げることができる。

【００７５】なお、これら混合溶媒には、この発明の目的を阻害しない範囲で、他の添加物が添加されていても良い。

【００７６】エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートとからなる３種混合溶媒を採用する場合、これらの混合比率としては、エチレンカーボネート：プロピレンカーボネート：ジエチルカーボネート＝２～５：０．５～３．０：２．５～７．５（容積比）が好ましい。エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとからなる３種混合溶媒を採用する場合、これらの混合比率としては、エチレンカーボネート：プロピレンカーボネート：ジメチルカーボネート＝２～５：１～３：２～７（容積比）が好ましい。

【００７７】前記非水電解液の溶媒の成分が３種類以上の場合、この発明の目的を良く達成することができ、低温度下でもイオン導電性が高いという利点が生じる。

【００７８】本発明に係る非水電解液系二次電池においては、負極の設計容量が正極の設計容量よりも大きくなるように調整されてなる。前記設計容量は、例えば、所

定の充電電圧範囲における活物質の単位重量あたりの初回充電容量と集電体に塗工された活物質量とから求められる。前記充電容量は、例えば対極と参照極とを共に金属リチウムとした三極式セルを使用し、一定の電流を流すことによって変化する電圧を時間と共に連続的に記録することによって求めることができる。前記充電容量は所定電圧に達するまでの充電量である。前記三極式セルにおいて、作用極に気相成長炭素繊維負極を使用した時のスタート時の電圧は３Ｖであり、充電（作用極から対極に電流を流す）が進行すると共に０Ｖに向かって低下していく。作用極に正極を使用した時、スタート時の電圧は金属リチウムと正極材料との電位差であり、充電（電流を対極から作用極に流す）と共に電圧は上昇していく。前記所定電圧は、気相成長炭素繊維負極では０Ｖであり、正極では、電解液の分解が起こらずまた正極活物質の非可逆的な構造破壊が起こらない範囲で設定される。例えば$LiMn_2O_4$では４．２～４．３Ｖ、好ましくは４．２Ｖであり、$LiCoO_2$や$LiNiO_2$では４．１～４．２Ｖ、好ましくは４．１Ｖである。また、負極の設計容量は、負極活物質の黒鉛化が完全な場合は、負極中の炭素の単位重量当たりの容量で示される理論容量すなわち３７２ｍＡ／ｇとすることができるが、負極活物質の黒鉛化が完全でない場合は、１０ｍＡ／ｇ以下の低電流で、かつ所定のカットオフ電圧で容量を測定して負極の設計容量を定める。

【００７９】なお、ニッケル酸リチウム（$LiNiO_2$）を正極活物質に採用した場合、その非水電解液の溶媒を、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒とすることにより、１サイクル目の充放電効率を５０～７０％に抑制し、放電容量の劣化の少ない非水電解液系二次電池にすることができる。

【００８０】さらに、この非水電解液系二次電池においては、充電時のカットオフ電圧を４．１Ｖに制限すると、より長寿命の非水電解液系二次電池を得ることもできる。充電時のカットオフ電圧とは充電時における電圧の上限値である。

【００８１】本発明に係る非水電解液系二次電池としては、ボタン型二次電池、円筒型二次電池、角型二次電池、コイン型二次電池等の形態を挙げることができる。

【００８２】前記円筒型二次電池は、以下のようにして作製される。

【００８３】前記負極および正極を、多孔質ポリプロピレンシートのセパレータを介してロール状に巻き上げる。このロール状の巻物を円筒型電池缶に納め、負極リード線を缶底に溶接する。次いで、破裂板と閉塞蓋とガスケットとを有してなる正極キャップに正極リード線を溶接する。前記電池缶内に、前記電解液を入れ、前記正極キャップを負極缶の開口部にかしめる。これにより、円筒型二次電池が得られる。

【００８４】前記角型二次電池は、円筒型二次電池と同様の前記ロール状の巻物を扁平にし、その扁平物を角型缶に収容し、あるいはリード線の結合された正極および負極をセパレータを介してサンドイッチ状に積層してなる積層物を角型缶に収容するなどして作製することができる。

【００８５】

【実施例】

（実施例１）

（１）負極用黒鉛化気相成長炭素繊維の製造

平均直径２μｍおよび平均長さ５０μｍの気相成長炭素繊維を、アルゴンガス雰囲気下に２，８００℃に３０分かけて黒鉛化処理をすることにより、黒鉛化気相成長炭素繊維を製造した。

【００８６】この黒鉛化気相成長炭素繊維４０ｇをハイブリダイザー（ＮＨＳ－１、（株）奈良機械製作所製）に装填して、４，０００ｒｐｍ（周速５０ｍ／ｓ）にて２分間高衝撃処理をした。　切断後の黒鉛化気相成長炭素繊維は、その比表面積は１．４m^2／ｇであり、その平均アスペクト比は１２であり、平均直径は２μｍであり、黒鉛網面間距離（d_{002}）は０．３３６１ｎｍであり、その黒鉛結晶子の厚さ（L_c）は１３０ｎｍであった。この切断後の黒鉛化気相成長炭素繊維は、この発明の負極用黒鉛化気相成長炭素繊維であり、その比表面積およびアスペクト比を表１に示した。

【００８７】（２）円筒型電池

以下のようにして負極を作製した。すなわち、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）３０ｇをＮ－メチル－２－ピロリドン４２０ミリリットルに溶解した。得られた溶液に前記（１）の負極用黒鉛化気相成長炭素繊維２７０ｇを加え、超音波分散機で十分に分散した。得られた分散液を銅製シート（厚み１０μｍ、縦３ｍ、横２００ｍｍ）に塗布し、乾燥後に電極をプレス機で加圧成形した。成形後、幅３９ｍｍ、長さ４５０ｍｍにカットし、厚さと重量とを測定することにより電極の充填密度を測定したところ、１．６０ｇ／cm^3であった。これを負極とした。この負極の充填密度を表１に示した。

【００８８】正極を以下のようにして作製した。すなわち、ＰＶＤＦ２０ｇをＮ－メチル－２－ピロリドン３５０ミリリットル中に溶解して溶液を得た。

【００８９】次に、$LiCoO_2$ ４４５ｇと、人造黒鉛２０ｇと、アセチレンブラック１５ｇとをボールミル中に入れて混合し、混合物を得た。

【００９０】前記混合物と前記溶液とを混合し、超音波分散機により十分に分散させて分散液を得た。

【００９１】前記分散液をアルミニウムシート（厚さ２０μｍ）に塗布した。このときの塗布面積は３００×１５ｃｍであった。

【００９２】塗布後、電極をプレス機で加圧成形して、加圧成形体を得た。成形後、幅３８ｍｍ、長さ４３０ｍｍにカットし、厚さと重量とを測定することにより電極

の充填密度を測定したところ、３．１ｇ／ｃｍ^{3}であった。これを正極とした。

【００９３】以下のようにして非水電解液系二次電池を作製した。前記正極および前記負極を、多孔質ポリプロピレンシートのセパレータを介してロール状に巻き上げた。このロール状の巻物を直径１６ｍｍ、高さ５０ｍｍの円筒型電池缶に納め、負極リード線を缶底に溶接した。次いで、破裂板と閉塞蓋とガスケットとを有してなる正極キャップに正極リード線を溶接した。前記電池缶内に、ＬｉＰＦ$_6$を１．２モルの濃度になるようにエチレンカーボネート（ＥＣ）とプロピレンカーボネート（ＰＣ）とジエチルカーボネート（ＤＥＣ）との混合溶媒（容積比；ＥＣ／ＰＣ／ＤＥＣ＝２／１／２）に溶解してなる電解液を入れ、前記正極キャップを負極缶の開口部にかしめた。これにより、円筒型非水電解液系二次電池が得られた。この非水電解液系二次電池の（負極設計容量／正極設計容量）の値を１．２に調整し、その値を表１に示した。

【００９４】

【表１】

	比表面積 ｍ^2／ｇ	アスペクト比	負極充填密度 ｇ／ｃｍ^3	負極／正極 設計容量比
実施例１	１．４	１２	１．６	１．２
実施例２	２．４	８	１．８	１．１
比較例１	７．０	１．２	１．１	１．１
比較例２	７．０	１．２	０．９	０．６
比較例３	６．０	―――	１．１	０．８

【００９５】（３）円筒型二次電池の釘刺し試験

８００ｍＡの電流で４．１Ｖまで充電をした円筒型二次電池の側面に、長さ３５ｍｍ、直径３ｍｍの釘を５０ｍｍ／分の速度で貫通させた。その結果を表２に示した。

【００９６】

【表２】

	正極キャップの破裂の有無	発火の有無	発煙の有無
実施例１	無	無	無
実施例２	無	無	無
比較例１	有	無	無
比較例２	有	有	有
比較例３	有	無	有

【００９７】（４）各電流値での充放電試験

充放電電圧２．５～４．１Ｖの範囲で、それぞれ８００ｍＡ、１６００ｍＡ、２４００ｍＡ、３２００ｍＡの電流値での充放電試験を行なった。その結果を表３及び図１に示した。

【００９８】

【表３】

	５０サイクル目の放電容量［ｍＡｈ］			
電流値	８００［ｍＡ］	１６００［ｍＡ］	２４００［ｍＡ］	３２００［ｍＡ］
実施例１	７９０	７８０	７７０	７５５
実施例２	７８０	７７０	７６０	７５０
比較例１	７６０	７４０	７００	６２０
比較例４	７３０	７００	６００	４２０

【００９９】（実施例２）
（１）負極用黒鉛化気相成長炭素繊維の製造
前記実施例１で使用されたのと同じ切断前の黒鉛化気相成長炭素繊維３０ｇを静水圧等方加圧装置で１，０００ｋｇｆ／ｃｍ^2 の加圧力で加圧した。
【０１００】加圧後の黒鉛化気相成長炭素繊維は、その比表面積は２．４ｍ^2 ／ｇであり、その平均アスペクト比は８であり、平均直径は２μｍであり、黒鉛網面間距離（d_{002}）は０．３３６１ｎｍであり、その黒鉛結晶子の厚さ（L_c）は１３０ｎｍであった。この加圧後の黒鉛化気相成長炭素繊維は、この発明の負極用黒鉛化気相成長炭素繊維であり、その比表面積およびアスペクト比を表１に示した。
【０１０１】（２）円筒型電池
前記実施例１におけるのとほぼ同様にして負極を作製した。負極の充填密度は１．８０ｇ／ｃｍ^3 であった。この負極の充填密度を表１に示した。
【０１０２】$LiCoO_2$ の代わりに$LiMn_2O_4$ を使用し、充填密度を２．９ｇ／ｃｍ^3 にした以外は前記実施例１におけるのと同様にして正極を作製した。
【０１０３】前記負極、正極および前記実施例１におけるのと同様の電解液を使用して、前記実施例１におけるのと同様にして円筒型非水電解液系二次電池を作製した。この非水電解液系二次電池の（負極設計容量／正極設計容量）の値を１．１に調整し、その値を表１に示した。
【０１０４】前記実施例１におけるのと同様にして釘刺し試験と充放電試験を行なった。その結果を表２、表３及び図１に示した。
【０１０５】（比較例１）
（１）負極用黒鉛化気相成長炭素繊維の製造
平均直径４μｍおよび平均長さ５０μｍの気相成長炭素繊維を、アルゴンガス雰囲気下に２，８００℃に３０分かけて黒鉛化処理をすることにより、黒鉛化気相成長炭素繊維を製造した。
【０１０６】この黒鉛化気相成長炭素繊維４０ｇをハイブリダイザー（ＮＨＳ－１、（株）奈良機械製作所製）に装填して、８，０００ｒｐｍ（周速１００ｍ／ｓ）にて１０分間高衝撃処理をした。
【０１０７】切断後の黒鉛化気相成長炭素繊維は、その比表面積は７．０ｍ^2 ／ｇであり、その平均アスペクト比は１．２であり、平均直径は４μｍであり、黒鉛網面間距離（d_{002}）は０．３３７０ｎｍであり、その黒鉛結晶子の厚さ（L_c）は６０ｎｍであった。この切断後の黒鉛化気相成長炭素繊維の比表面積およびアスペクト比を表１に示した。
【０１０８】（２）円筒型電池
前記実施例１におけるのとほぼ同様にして負極を作製した。負極の充填密度は１．１ｇ／ｃｍ^3 であった。この負極の充填密度を表１に示した。
【０１０９】前記負極および前記実施例１におけるのと同様の正極および電解液を使用して、前記実施例１におけるのと同様にして円筒型非水電解液系二次電池を作製した。この非水電解液系二次電池の（負極設計容量／正極設計容量）の値を１．１に調整し、その値を表１に示した。
【０１１０】前記実施例１におけるのと同様にして釘刺し試験と充放電試験を行なった。その結果を表２、表３及び図１に示した。
【０１１１】（比較例２）前記比較例１における負極の充填密度を０．９ｇ／ｃｍ^3 とし、非水電解液系二次電池の（負極設計容量／正極設計容量）の値を０．６に調整した以外は比較例１と同様に円筒型非水電解液系二次電池を作製した。

【０１１２】比較例２における切断後の黒鉛化気相成長炭素繊維の比表面積およびアスペクト比を表１に示した。

【０１１３】比較例２における負極の充填密度および（負極設計容量／正極設計容量）の値を表１に示した。

【０１１４】前記比較例１におけるのと同様にして釘刺し試験を行なった。その結果を表２に示した。

【０１１５】（比較例３）前記実施例１における黒鉛化気相成長炭素繊維の代わりに、平均粒径６μｍの黒鉛化メソカーボンマイクロビーズ（以下、ＭＣＭＢと示す場合がある）とアセチレンブラック（以下、ＡＢと示す場合がある）の混合物（重量比でＭＣＭＢ：ＡＢ＝８０：１０）を使用した以外は実施例１と同様に円筒型非水電解液系二次電池を作製した。前記混合物の比表面積は６．０m^2／ｇであり、負極の充填密度は１．１ｇ／cm^3であり、非水電解液系二次電池の（負極設計容量／正極設計容量）の値は０．８であった。

【０１１６】比較例３における前記混合物の比表面積、負極の充填密度および（負極設計容量／正極設計容量）の値を表１に示した。

【０１１７】前記実施例１におけるのと同様にして釘刺し試験を行なった。その結果を表２に示した。

【０１１８】（比較例４）前記実施例１における黒鉛化気相成長炭素繊維の代わりに、平均粒径６μｍの黒鉛化メソカーボンマイクロビーズを使用した以外は実施例１と同様に円筒型非水電解液系二次電池を作製した。

【０１１９】前記実施例１におけるのと同様にして充放電試験を行なった。その結果を表３及び図１に示した。

【０１２０】

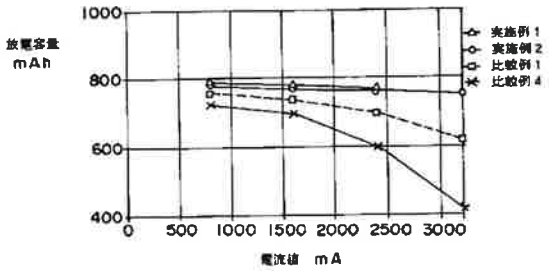
【発明の効果】本発明によれば、前記混合溶媒として、低沸点のジメチルカーボネート（略号；ＤＭＣ）、ジエチルカーボネート（略号Ｉ；ＤＥＣ）等の鎖状カーボネートを採用した場合に生じる可能性がある溶媒の分解反応が抑制されるから、電池が破裂して発火するという危険がない、安全性の高い非水電解液系二次電池が提供される。

【０１２１】又、本発明の非水電解液系二次電池は、電極自体の導電性が高く、サイクル特性に優れ、かつ、より高い電流値での充放電においても高い容量を示し、且つ寿命も長い。

【図面の簡単な説明】

【図１】　図１は、例１、２、３及び６で得られた充放電試験における、電流値と放電容量の関係を示すグラフである。

【図１】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.[6]	識別記号	FI
// Ｄ０１Ｆ　9/127		Ｄ０１Ｆ　9/127

EXHIBIT B

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) KOKAI LAID-OPEN PATENT PUBLICATION (A)

(11) Patent Application Publication No.
Japanese Unexamined Patent Application
No. H10[1998]-189052

(43) Publication date: July 21, 1998

(51) Int.Cl.[6]	Identification Code	FI	
H01M 10/40		H01M 10/40	Z
C01B 31/04	101	C01B 31/04	101Z
H01M 4/02		H01M 4/02	C
			D
4/58		4/58	

Examination Request: Not requested Number of Claims: 7 OL (total of 11 pages)

(21) Application No. H8[1996]-343403

(22) Application Date December 24, 1996

(71) Applicant 000226242
Nikkiso Co., Ltd.
3-43-2 Ebisu, Shibuya-ku, Tokyo

(72) Inventor Hiroshi Abe
498-1 Shizutani, Haibara-cho,
Haibara-gun, Shizuoka Prefecture
Shizuoka Plant, Nikkiso Co., Ltd.

(72) Inventor Takeshi Murai
498-1 Shizutani, Haibara-cho,
Haibara-gun, Shizuoka Prefecture
Shizuoka Plant, Nikkiso Co., Ltd.

(72) Inventor Takashi Osaki
498-1 Shizutani, Haibara-cho,
Haibara-gun, Shizuoka Prefecture
Shizuoka Plant, Nikkiso Co., Ltd.

(74) Representative Patent Attorney Naoki Fukumura

(54) [Title of Invention] NON-AQUEOUS ELECTROLYTE-BASED SECONDARY BATTERY

(57) [Abstract]

[Problem] Provide non-aqueous electrolyte-based secondary batteries with no risk of rupture and ignition, excellent cycle characteristics, and good stability against higher loads.

[Solution] A non-aqueous electrolytic secondary battery comprising a negative electrode having a pressurized molding with a specific filling density, a positive electrode having a lithium-containing composite oxide, and an electrolyte obtained by dissolving a lithium salt in a carbonate mixture solvent formed by pressurized molding a graphitized vapor-phase-grown carbon fiber having a specific surface area of at most 5 m^2/g and an average aspect ratio of 2 to 30;

[SCOPE OF THE PATENT CLAIMS]

[Claim 1] A non-aqueous electrolyte-based secondary battery comprising a negative electrode having a pressurized molding so as to obtain a graphitized vapor-phase-grown carbon fiber having a specific surface area of at most 5 m^2/g and an average aspect ratio of 2 to 30, and having a pressurized molding so that the filling density is 1.2–2.0 g/cm^3, a cathode having a lithium-containing composite oxide, and an electrolyte obtained by dissolving a lithium salt in a mixed solvent of a cyclic carbonate and a chain carbonate.

[Claim 2] The non-aqueous electrolyte secondary battery according to Claim 1, wherein the lithium-containing composite oxide is a composite oxide having lithium and at least one metal selected from the group consisting of a Group 3B metal, a Group 6A metal, a Group 7A metal, and a Group 8 metal.

[Claim 3] The non-aqueous electrolyte secondary battery of Claim 1, wherein the lithium-containing complex oxide is at least one selected from the group consisting of lithium-complex oxide and $LiMn_2O_4$ represented by the following general formula (I).

$$LiNi_{1-x}M_xO_2 \quad \cdots \quad (I)$$

(However, in the above formula, M indicates aluminum, manganese, chromium, cobalt, and iron, and X indicates any number between 0, 1, and 0 to 1.)

[Claim 4] A non-aqueous electrolytic secondary battery comprising a negative electrode formed by a graphitized vapor-phase-grown carbon fiber having a specific surface area of at least 5 m^2/g and an average aspect ratio of 2 to 30, a positive electrode having a lithium-containing composite oxide, and an electrolyte solution obtained by dissolving a lithium salt in a mixed solvent of cyclic carbonate and chain carbonate, wherein the design capacity of the negative electrode is greater than the design capacity of the positive electrode.

[Claim 5] The non-aqueous electrolyte-based secondary battery of Claim 4, wherein the design capacity of the negative electrode relative to the design capacity of the positive electrode is greater than 1 and less than or equal to 1.6.

[Claim 6] The non-aqueous electrolyte secondary battery of Claim 4, wherein the lithium-containing composite oxide is a composite oxide having lithium and at least one metal selected from the group consisting of a Group 3B metal, a Group 6A metal, a Group 7A metal, and a Group 8 metal.

[Claim 7] The non-aqueous electrolyte secondary battery according to Claim 4, wherein the lithium-containing complex oxide is at least one selected from the group consisting of lithium-complex oxide and $LiMn_2O_4$ represented by the following general formula (I).

$$LiNi_{1-x}M_xO_2 \quad \cdots \quad (I)$$

(However, in the above formula, M indicates aluminum, manganese, chromium, cobalt, and iron, and X indicates any number between 0, 1, and 0 to 1.)

[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]

[0001]

[Field of the Invention] The present invention relates to non-aqueous electrolyte system secondary batteries, and more particularly to non-aqueous electrolyte system secondary batteries with improved safety and load characteristics.

[0002]

[Conventional Technology] Vapor-phase-grown carbon fibers can be produced by thermally decomposing carbon compounds by heating ultrafine particulate metals such as iron and nickel to 800 to 1,300°C as a catalyst. This vapor-phase-grown carbon fiber has the characteristic of being easily converted to a graphite structure by heat treatment. For example, graphitized vapor-phase-grown carbon fibers heated at or above 2,800°C have fewer crystal defects, and the mesh surface of the carbon hexagonal lattice develops in a tubular shape around the fiber shaft, and the outer surface of the carbon hexagonal lattice develops concentrically, like rings on a tree, with similar mesh layers. Therefore, this graphitized vapor-phase-grown carbon fiber has high strength and elasticity, and also has high thermal and electrical conductivity.

[0003] Examples of applications that utilize the properties of this graphitized vapor-phase-grown carbon fiber include a non-aqueous electrolyte-based secondary battery using the graphitized vapor-phase-grown carbon fiber as an electrode active material.

[0004] Typically, the non-aqueous electrolyte-based secondary battery will have a negative electrode, a separator, a positive electrode, and an electrolyte solution.

[0005] Materials used in negative electrodes can include carbonaceous materials such as natural graphite, artificial graphite, refractory carbon, also called hard carbon, MesoCarbon MicroBeads, pitch-based carbon fibers, vapor-phase-grown carbon fibers, etc.

[0006] Substances used in the positive electrode can include lithium-containing composite oxides, such as lithium cobaltate ($LiCoO_2$), lithium manganate ($LiMn_2O_4$, $LiMnO_2$), lithium nickelate ($LiNiO_2$), etc.

[0007] Examples of the substance used in the electrolyte include a non-aqueous electrolyte solution obtained by mixing a lithium salt and an organic solvent. The lithium salts can include $LiClO_4$, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiAsF_6$, $LiCF_3SO_3$, etc. Examples of the organic solvent include ethylene carbonate (hereinafter sometimes referred to as EC), propylene carbonate (hereinafter sometimes referred to as PC), dimethyl carbonate (hereinafter sometimes referred to as DMC), diethyl carbonate (hereinafter sometimes referred to as DEC), and methyl ethyl carbonate (hereinafter sometimes referred to as MEC).

[0008]

[Problems to be Solved by the Invention] In recent years, non-aqueous electrolyte-based secondary batteries with high energy density and excellent cycle characteristics have attracted attention as large-scale batteries, such as batteries for electric vehicles and household power storage systems.

[0009] Incidentally, in general, in the case of overcharging lithium-ion secondary batteries or when the charging current is increased, etc., needle-like lithium may be precipitated on the surface of the negative electrode, interposed between the positive electrode and the negative electrode, making it easier to break through the separator and short out. As a result, lithium-ion secondary batteries may also explode and ignite. In the case where the electrolyte has broken down due to overcharging, the cycle life of the lithium-ion secondary battery is reduced. Conversely, when over-discharging, the current collector coated with the electrode active material dissolves, resulting in a significant decrease in the cycle life of the lithium-ion secondary battery. To avoid such problems, the lithium-ion secondary battery is supplied with a safety device to prevent overcharging or over-discharging.

[0010] In addition, for the purpose of enhancing the low-temperature properties and cycle characteristics of lithium-ion secondary batteries, organic solvents having low viscosity chain carbonate have been adopted as the organic solvent, and mixed solvents such as ethylene carbonate, cyclic carbonate fixes such as

propylene carbonate, and chain carbonate have been adopted, but there are safety problems. The safety problem described above is, for example, a problem in which a large current flows and the temperature of the lithium-ion secondary battery increases, and the solvent decomposes, produces gas, and the battery bursts, and even ignites, in the case of the short circuit described above or in the case of a short circuit such as a nail penetration test. The causes of the problem include a low boiling point of the chain carbonate, a high vapor pressure of the chain carbonate, and factors such as the fact that the portion of the graphite crystal in the negative electrode having the graphite that is exposed (the fault activity reaction portion) promotes the decomposition reaction of the solvent, in particular the gas-generating electrolysis reaction of the propylene carbonate fix, that the fault activity reaction portion has a catalytic effect on the decomposition reaction of the solvent, and that lithium precipitates on the negative electrode side when the design capacity of the negative electrode is insufficient.

[0011] Furthermore, conventional lithium-ion secondary batteries do not fully satisfy not only cycle characteristics, but also electrode conductivity, and it is desirable for secondary batteries to have excellent cycle characteristics and good stability against higher loads, i.e., secondary batteries that exhibit high capacity in charging and discharging at high current values.

[0012] In order to improve the conductivity of the electrode, especially the negative electrode, a small amount of a conductive auxiliary material, such as acetylene black, has been added to the electrode in the past, but the addition of a conductive auxiliary material reduces the active material ratio in the electrode, causing a decrease in capacity. Moreover, according to the inventors of the present application, adding conductive auxiliary materials to the electrodes themselves increased the insecurity of the batteries. The reason for this is that the specific surface area of the conductive auxiliary material is very large compared to the specific surface area of the vapor-phase-grown carbon fiber. Therefore, even if a very small amount of conductive auxiliary material is added, the average specific surface area of the active material in the electrode is increased.

[0013] The object of the present invention is to solve the safety problems that may arise when using a chain carbonate such as dimethyl carbonate (abbreviation; DMC) and diethyl carbonate (abbreviation 1; DEC) with a low boiling point as the mixed solvent, and to provide a non-aqueous electrolyte-based secondary battery with excellent safety and load characteristics.

[0014] Another object of the invention is to provide a long-life non-aqueous electrolyte-based secondary battery.

[0015] The object of the invention is to provide a safe non-aqueous electrolyte-based secondary battery by suppressing the decomposition reaction of the solvent.

[0016] The purpose of the invention is to provide a safe, non-aqueous electrolyte-based secondary battery that is not in danger of bursting and igniting the battery.

[0017] The object of the present invention is to provide a non-aqueous electrolyte-based secondary battery having a high electrical conductivity of the electrode itself, excellent cycle characteristics, and good stability against higher loads, that is, a non-aqueous electrolyte-based secondary battery having a high capacity even with charging and discharging at a high current value.

[0018]

[Means for Solving the Problems] The non-aqueous electrolyte-based secondary battery aimed at solving the above problems has (1) a negative electrode having a pressurized molding that is obtained by

pressurizing a graphitized vapor-phase-grown carbon fiber having a large specific surface area of 5 m^2/g and an average aspect ratio of 2 to 30, and having a filling density of 1.2 to 2.0 g/cm^3, and (2) a non-aqueous electrolyte-based secondary battery according to (1) having a positive electrode having a lithium-containing composite oxide and an electrolyte solution obtained by dissolving a lithium salt in a mixed solvent of cyclic carbonate and chain carbonate, wherein the lithium-containing composite oxide according to (1) is selected from the group consisting of Group 3B metals, Group 6A metals, Group 7A metals, and Group 8 metals. The non-aqueous electrolyte system secondary battery according to (1), wherein the non-aqueous electrolyte system secondary battery having at least one metal and lithium, (3) the lithium-containing complex oxide according to (1) is at least one selected from the group consisting of lithium-composite oxide and $LiMn_2O_4$ represented by the following general formula (I), the non-aqueous electrolyte system secondary battery according to (1),

$LiNi_{1-x}M_xO_2$ ・・・ (I)

(wherein M denotes aluminum, manganese, chromium, cobalt, and iron, and X denotes any number between 0, 1, and 0 to 1.)

(4) A negative electrode formed by a graphitized vapor-phase-grown carbon fiber having a specific surface area of 5 m^2/g and an average aspect ratio of 2 to 30, a cathode having a lithium-containing composite oxide, and an electrolyte solution obtained by dissolving a lithium salt in a mixed solvent of cyclic carbonate and chain carbonate, wherein the design capacity of the negative electrode is a non-aqueous electrolyte-based secondary battery having a design capacity greater than that of the positive electrode, (5) a non-aqueous electrolyte-based secondary battery according to (4) having a design capacity of more than 1 and less than or equal to 1.6 for the design capacity of the positive electrode described in (4), (6) a lithium-containing composite oxide described in (4) comprising a Group 3B metal, a Group 6A metal, a Group 7A metal, and a Group 8 metal. The non-aqueous electrolyte system secondary battery according to (4), wherein the composite oxide having at least one metal selected from the group and lithium, and (7) the lithium-containing composite oxide according to (4) is at least one non-aqueous electrolyte system secondary battery according to (4), wherein the lithium-containing composite oxide is selected from the group consisting of lithium composite oxide represented by the following general formula (I) and $LiMn_2O_4$.

[0019] $LiNi_{1-x}M_xO_2$ ・・・ (I)

(wherein M denotes aluminum, manganese, chromium, cobalt, and iron, and X denotes any number between 0, 1, and 0 to 1.)

[0020]

[Embodiments of the Invention]

(1) Negative electrode

Preferred negative electrode in a non-aqueous electrolyte-based secondary battery according to the present invention has a pressurized molding formed using a graphitized vapor-phase-grown carbon fiber.

[0021] The negative electrode in the non-aqueous electrolyte-based secondary battery according to the present invention has a graphitized vapor-phase-grown carbon fiber. Preferred negative electrodes are obtained from a pressurized molding coated with an active material on the surface of the current collector, said active material being laminated on the surface of the current collector to form an active material layer.

The active material comprises graphitized vapor-phase-grown carbon fibers bonded to each other by a binder.

[0022] (1-1) Graphitized vapor-phase-grown carbon fiber

The graphitized vapor-phase-grown carbon fiber used for the negative electrode of the non-aqueous electrolytic secondary battery of the present invention has a large specific surface area of 5 m^2/g, preferably 3 m^2/g, and even more preferably 2 m^2/g. When the specific surface area of the graphitized vapor-phase-grown carbon fiber exceeds 5 m^2/g, the object of the present invention cannot be achieved, and the charging and discharging efficiency is reduced to such an extent that it is not suitable for practical use, and the cycle life is also shortened. In other words, when the specific surface area of the graphitized vapor-phase-grown carbon fiber is smaller than the above-mentioned value, it is advantageous compared to spherical graphite and mesocarbon carbon fiber such as plate graphite, MesoCarbon MicroBeads, etc., for the following reasons. Namely, the graphitized vapor-phase-grown carbon fiber has a tubular mesh surface of a carbon hexagonal lattice stacked annually in a ring shape around the fiber axis, so in a graphitized vapor-phase-grown carbon fiber with an aspect ratio cut from 2 to 30, the exposed portion of the graphite crystal cross-section is only the two-ended cut surface, which causes a reduction in the electrolytic catalysis of the solvent. On the other hand, both sides of plate graphite, and most of the surface in other graphites, become an exposed surface, so it is less safe.

[0023] Furthermore, if the specific surface area of the graphitized vapor-phase-grown carbon fiber is as large as 5 m^2/g, it is possible to significantly suppress the degradation reaction of the solvent by the portion of the negative electrode where the fault of the graphite crystal is exposed (the fault activity reaction portion), that is, the catalytic reaction of the fault activity reaction portion against the decomposition reaction of the solvent.

[0024] When the specific surface area exceeds 5 m^2/g, if both poles of the battery are short-circuited (when an external short-circuit occurs), a large amount of white smoke may be emitted from the battery, and the cathode cap of the battery may burst.

[0025] Conversely, if the specific surface area is as large as 5 m^2/g, the amount of smoke can be significantly suppressed, and the rupture can be prevented. Using electrodes thus formed with graphitized vapor-phase-grown carbon fibers having a specific surface area, a non-aqueous electrolyte-based secondary battery can significantly improve battery safety.

[0026] The lower limit of the specific surface area is determined by the shape of the fiber. Assuming that the fibers are ideally cylindrical, the theoretical values can be calculated from their average diameter, length, and density. Either diameter or length can be calculated even if it is changed to aspect ratio. If there are irregularities or holes in the fiber, or if the fiber is mixed with crushed debris or fine powder, the value is greater than the theoretical surface area. It can be readily understood that it is theoretically impossible to make this specific surface area smaller than this theoretical surface area.

[0027] Furthermore, when graphitized vapor-phase-grown carbon fiber is used, the electrical conductivity or conductivity of the negative electrode is high at a specific filling density, and it is not necessary to add a highly conductive carbon black, such as acetylene black, with a significantly higher specific surface area, to the negative electrode, so the safety of the battery can be significantly improved.

[0028] Note that the specific surface area can be measured by the BET method.

[0029] The graphitized vapor-phase-grown carbon fibers of the present invention have an average aspect ratio of 2 to 30, preferably 3 to 20, and further preferably 5 to 15. The objective of the present invention can be better achieved if the average aspect ratio of the graphitized vapor-phase-grown carbon fiber is 2 to 30. In other words, if the average aspect ratio exceeds 30, it becomes inconvenient that it cannot be molded into a sheet-shaped electrode, resulting in a lower filling density of the negative electrode, and problems with load characteristics and safety. In addition, if the average aspect ratio is less than 2, the specific surface area will be greater than 5 m^2/g.

[0030] When the average aspect ratio is 2 to 30, the graphitized vapor-phase-grown carbon fibers are in good contact with each other, and the conductivity of the electrodes themselves is increased. When the conductivity increases, even if a large current flows due to a large load, the potential difference between the current collector of the electrode and the surface of the electrode does not become large, that is, it becomes possible to charge and discharge uniformly from the core of the electrode to the surface of the electrode, and the charge and discharge capacity increases. Accordingly, a non-aqueous electrolyte-based secondary battery having a high capacity can be provided even during charging and discharging at a high current value.

[0031] When the average aspect ratio is less than 2, the contact resistance increases and the conductivity decreases. Furthermore, when the average aspect ratio exceeds 30, the filling density in the electrode decreases and the conductivity decreases. In the case where the average aspect ratio is less than 2 or more than 30, the conductivity is reduced, and thus the battery performance is reduced. Conventionally, in order to increase conductivity, a conductive auxiliary material has to be added, but since the conductivity of the electrode itself is higher if the average aspect ratio is 2 to 30, there is no need to add a conductive auxiliary material, and a safer non-aqueous electrolyte-based secondary battery can be provided.

[0032] Graphitized vapor-phase-grown carbon fibers typically have an average diameter of 1 to 10 μm, preferably 2 to 5 μm. If the average diameter of the graphitized vapor-phase-grown carbon fiber is 1 to 10 μm, when the graphitized vapor-phase-grown carbon fiber is dispersed into an organic solvent with a binder to form a negative electrode, its dispersion is easily realized, and contact between the fibers is also facilitated. By facilitating contact between the fibers, the electrical conductivity or conductivity of the negative electrode formed at a specific filling density is increased, and not only is there no need to add conductive auxiliary materials such as carbon black, acetylene black, etc., but also conductivity is higher than that of other graphite materials in which conductive auxiliary materials are added, and there is no increase in the specific surface area due to the addition of conductive auxiliaries, and both effects can provide a safer non-aqueous electrolyte-based secondary battery.

[0033] Note that the average aspect ratio of the graphitized vapor-phase-grown carbon fibers is determined by taking an electron micrographs of the graphitized vapor-phase-grown carbon fibers, examining the electron micrographs, and randomly selecting 1,000 samples from the graphitized vapor-phase-grown carbon fibers shown in the electron micrographs, while assuming that the selected graphitized vapor-phase-grown carbon fibers have a tubular form. Determining the length and diameter of the selected graphitized vapor-phase-grown carbon fibers and using the length and diameter as an aspect ratio for each graphitized vapor-phase-grown carbon fiber and averaging the aspect ratio for 1,000 samples, the average diameter of the graphitized vapor-phase-grown carbon fibers is determined by measuring the diameter of the selected graphitized vapor-phase-grown carbon fibers and averaging the diameter for 1,000 samples.

[0034] The graphitized vapor-phase-grown carbon fiber of the present invention has a highly developed graphite structure. In terms of the degree of development of the graphite mesh surface of a large number of six-membered ring patterns, the distance between graphite mesh surfaces (d_{oo2}) or the distance between adjacent mesh surfaces is usually 0.338 nm at most, preferably 0.337 nm at most, and even more preferably 0.3355 to 0.3365 nm.

[0035] In addition, the graphitized vapor-phase-grown carbon fiber of the present invention has a thickness in which the graphite mesh surface is stacked, that is, the thickness (L_c) of the graphite crystals is usually as small as 40 nm, preferably as small as 60 nm, and even more preferably as small as 80 nm.

[0036] The measurement of L_c by X-ray diffraction is said to be unreliable if the value is more than 100 nm, and since there are no other commonly used measurement methods, the upper limit value cannot be determined. However, it is readily understood that the value does not exceed the size of a single carbon of interest, and that in the case of vapor-phase-grown carbon fibers of an annual ring structure, it is unlikely to exceed the radius of the fibers.

[0037] Among the graphitized vapor-phase-grown carbon fibers, if the distance between the graphite mesh surfaces exceeds 0.338 nm, or the thickness of the graphite crystals is less than 40 nm, in the case of lithium ion secondary batteries, the intercalation of lithium cations is not sufficient, and it may be inappropriate to use it as a negative electrode for lithium ion secondary batteries.

[0038] Note that the distance between graphite mesh surfaces and the thickness of graphite crystals can be measured by the Gakushin method defined by the Japan Society for the Promotion of Science, as described on page 55 of "Carbon Technology I" (published by Science and Technology, 1970).

[0039] The graphitized vapor-phase-grown carbon fiber of the invention has a preferred spin density measured by electron spin resonance absorption method of up to 8×10^{18} spins/g, and more preferably up to 7×10^{18} spins/g.

[0040] This spin density can be measured by electron spin resonance absorption.

[0041] The graphitized vapor-phase-grown carbon fibers of the present invention can be suitably produced as follows.

[0042] Namely, the graphitized vapor-phase-grown carbon fiber of the present invention can be manufactured by breaking the graphitized vapor-phase-grown carbon fiber having a predetermined form with a high impact force using an apparatus such as a hybridizer, or compressing it using a hydrostatic isotropic pressurization apparatus, or similar apparatus.

[0043] Here, a graphitized vapor-phase-grown carbon fiber having the predetermined form can be obtained by graphitizing the vapor-phase-grown carbon fiber.

[0044] The vapor-phase-grown carbon fiber can be produced by a vapor-phase-grown method.

[0045] Specifically, the vapor-phase-grown carbon fibers can be manufactured by the methods described in the publications of Japanese Patent Laid Open No. 52-107320, Japanese Patent Laid Open No. 57-117622, Japanese Patent Laid Open No. 58-156512, Japanese Patent Laid Open No. 58-180615, Japanese Patent Laid Open No. 60-185818, Japanese Patent Laid Open No. 60-224815, Japanese Patent Laid Open No. 60-231821, Japanese Patent Laid Open No. 61-132630, Japanese Patent Laid Open No. 61-132600, Japanese Patent Laid Open No. 61-132663, Japanese Patent Laid Open No. 61-225319, Japanese Patent Laid Open No. 61-225322, Japanese Patent Laid Open No. 61-225325, Japanese Patent Laid Open No. 61-

225327, Japanese Patent Laid Open No. 61-225328, Japanese Patent Laid Open No. 61-275425, Japanese Patent Laid Open No. 61-282427, and Japanese Patent Laid Open No. 5-222619.

[0046] The graphitizing treatment is carried out by heating the vapor-phase-grown carbon fiber to 2,000°C or more, preferably in the range of 2,000°C to 3,000°C.

[0047] However, the vapor-phase-grown carbon fiber having a diameter of 70 nm or less may be sufficiently graphitized at the stage of generation under the above conditions, and in such a case, the vapor-phase-grown carbon fiber can be employed as a graphitized vapor-phase-grown carbon fiber at the negative electrode without undergoing a heating treatment that is the graphitization treatment.

[0048] An inert gas atmosphere is usually employed as the atmosphere of the heating treatment. The heat treatment time is usually more than 5 minutes.

[0049] (1-2) Binder

The binder can include fluorinated resins such as polyvinylidene fluoride and polytetrafluoroethylene, polyolefins such as polyethylene and polypropylene, or copolymers thereof.

[0050] (1-3) Current collector

The current collector is preferably made of a material having the functions of a battery electrode as a support, chemical resistance, electrochemical stability, and conductivity, and is usually formed of a metal such as copper, aluminum, iron, etc. Preferred metals as current collectors are copper and aluminum. Generally, the more preferred metal as the current collector of the negative electrode is copper, and the more preferred metal as the current collector of the positive electrode is aluminum. Although the form of the current collector is appropriately determined depending on the form of the secondary battery, it is usually a thin sheet.

[0051] (1-4) Method of manufacturing negative electrode

The method for producing a negative electrode in a non-aqueous electrolyte-based secondary battery according to the present invention first disperses a graphitized vapor-phase-grown carbon fiber as a negative electrode active material into a solvent along with the binder. The dispersion is then applied to the surface of the current collector. After this is dried, it is pressurized. In this manner, a molding formed by forming a negative electrode active material layer on the surface of the current collector, that is, a pressurized molding obtained by pressurizing a graphitized vapor-phase-grown carbon fiber, is used as the negative electrode.

[0052] As the solvent, polar organic solvents, especially non-aqueous polar solvents are suitable, for example, N-Methyl-2-pyrrolidone is suitable. The solvent adjusts the viscosity of the dispersion to be 20–70 dPa·s, preferably 25–60 dPa·s, and even more preferably 35–50 dPa·s.

[0053] When applying the dispersion to the current collector, the thickness and application area of the active material layer are appropriately determined according to the scale of the secondary battery, and appropriate means such as brush coating, dipping, coater coating, and spray coating are employed for the method of applying the dispersion.

[0054] After applying the dispersion to the current collector, the application surface is dried. In this drying, it is preferred that the drying atmosphere is adjusted to a deoxygenated atmosphere with an oxygen concentration of at most 100 ppm, preferably at most 80 ppm, and further preferably at most 50 ppm. In the above deoxidizing atmosphere, it is preferable that the oxidation of the current collector can be suppressed even under high temperature drying. The drying time under the aforementioned deoxygenated atmosphere

is usually 5 to 60 minutes, and preferably 10 to 40 minutes. Also, the drying temperature is usually 100–180°C, preferably 120–160°C.

[0055] The dispersion is applied and the dried current collector is further pressurized. As a pressure processing apparatus, an apparatus such as a press machine or a roll press machine, for example, is used. When a roll press machine is used as the pressure treatment apparatus, it is preferable to press with a clearance that decreases by 40–60% relative to the thickness of the negative electrode active material layer formed on the surface of the current collector.

[0056] The filling density of the pressurized molding is 1.2 to 2.0 g/cm^3, and the preferred filling density is 1.4 to 2.0 g/cm^3, and further preferably 1.5 to 1.8 g/cm^3. When the filling density of the pressurized molding falls below 1.2 g/cm^3, the conductivity of the electrode decreases, and the effect of the load characteristics and safety in the secondary battery of the present invention cannot be fully exerted. On the other hand, 1.2 to 2.0 g/cm^3 can better achieve the purpose of this invention.

[0057] The negative electrode active material layer in the present invention contains the graphitized vapor-phase-grown carbon fiber bonded to each other by the binder. The content of the graphitized vapor-phase-grown carbon fiber in the negative electrode active material layer is usually 85–97 wt%, preferably 87–95 wt%, taking the total weight of the negative electrode active material layer as 100.

[0058] (2) Positive

The positive electrode in the non-aqueous electrolyte-based secondary battery according to the present invention has a lithium-containing composite oxide. Preferred positive electrodes are formed by coating the surface of the current collector with an active material layer that disperses a lithium-containing complex oxide and a conductive inorganic material into a binder.

[0059] The lithium-containing composite oxide can include a lithium-containing composite oxide having at least one metal selected from the group consisting of Group 3B metal, Group 6A metal, Group 7A metal and Group 8 metal. Suitable lithium-containing composite oxides can include at least one selected from the group consisting of lithium-composite oxides and $LiMn_2O_4$ represented by the following general formula:

[0060] $LiNi_{1-x}M_xO_2$

(However, in the above formula, M indicates aluminum, manganese, chromium, cobalt, and iron, and X indicates any value between 0, 1, and 0 to 1.)

More preferred lithium-containing composite oxides include, for example, lithium cobaltate ($LiCoO_2$), lithium manganate ($LiMn_2O_4$), lithium nickelate ($LiNiO_2$), etc. The lithium-containing composite oxide can also be used alone or in combinations of two or more.

[0061] The conductive inorganic material can include, for example, acetylene black, artificial graphite, the carbon black called Ketjenblack manufactured by Ketjen Black International, vapor-phase-grown carbon fiber, etc.

[0062] The binder and the current collector can include those materials similar to those used when forming a negative electrode. Note that the materials used for the positive electrode and those used for the negative electrode may differ from each other or be the same.

[0063] The method of producing the cathode of the non-aqueous electrolytic secondary battery of the present invention first disperses the lithium-containing composite oxide and the conductive inorganic material as the cathode active material into a solvent together with a binder. The dispersion is then applied

to the surface of the current collector. After this is dried, it is pressurized. There is no particular limitation on the shape of the positive electrode.

[0064] The solvents can include those that are similar to those used when forming a negative electrode. For example, N-methyl-2-pyrrolidone is preferred. In dispersing the lithium-containing composite oxide in such a solvent, the ratio of the lithium-containing composite oxide to the solvent is usually 50–70 wt%, preferably 55–65%. Note that the materials used for the positive electrode and those used for the negative electrode may differ from each other or be the same.

[0065] When applying the dispersion to the current collector, the thickness and application area of the active material layer, the method for applying the dispersion, the drying method after application, the pressure treatment method, etc., are the same as when forming a negative electrode.

[0066] The active material layer of the positive electrode in the present invention contains the lithium-containing composite oxide and the conductive inorganic material and the binder. Then, taking the total weight of the active material layer of the positive electrode as 100, the lithium-containing composite oxide content is usually 80 to 95 wt%, preferably 85 to 92 wt%, and the conducting inorganic material content is usually 15 to 3 wt%, preferably 8 to 4 wt%.

[0067] The current collector to which the dispersion is applied is usually a metal sheet, preferably an aluminum sheet.

[0068] The drying method is not particularly limited, and appropriate methods can be employed according to the circumstances.

[0069] It is desirable that the filling density in the pressurization treatment of the positive electrode of the present invention is 2.2 to 3.5 g/cm^3, preferably 2.5 to 3.3 g/cm^3.

[0070] (3) Method of manufacturing secondary batteries

The non-aqueous electrolyte-based secondary batteries according to the present invention can be manufactured using a negative electrode, a cathode, and a non-aqueous electrolyte solution.

[0071] The non-aqueous electrolyte solution contains a lithium salt. The concentration of the lithium salt is typically 0.8 to 2.0 mol/L, preferably 1 to 1.8 mol/L, and further preferably 1 to 1.6 mol/L. If the concentration of the lithium salt is within the above range, the object of the present invention can be better achieved, resulting in an advantage in superior cycle characteristics at high or low temperatures.

[0072] The lithium salt can include $LiClO_4$, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiAsF_6$, $LiCF_3SO_3$, etc., and these can be used alone or in combination with two or more of these. Of these, $LiPF_6$ is preferred.

[0073] The solvent of the non-aqueous electrolyte solution is a mixed solvent of cyclic carbonate and chain carbonate.

[0074] The cyclic carbonate includes ethylene carbonate, propylene carbonate, butylene carbonate, etc., and can be used alone or in combination of two or more. In addition, the chain carbonate includes dimethyl carbonate, diethyl carbonate, methyl ethyl carbonate, etc., and can be used alone or in combination of two or more. Examples of combinations of two or more carbonates include ethylene carbonate and dimethyl carbonate, ethylene carbonate and diethyl carbonate, ethylene carbonate and dimethyl carbonate and diethyl carbonate, ethylene carbonate and propylene carbonate and dimethyl carbonate, ethylene carbonate and propylene carbonate and diethyl carbonate, etc.

[0075] It should be noted that other additives may be added to these mixed solvents to the extent that they do not inhibit the purpose of the present invention.

[0076] When a three-way mixed solvent consisting of ethylene carbonate, propylene carbonate, and diethyl carbonate is employed, the mixed ratio is preferably ethylene carbonate: propylene carbonate: diethyl carbonate = 2 to 5:0.5 to 3.0:2.5 to 7.5 (volume ratio). When a three-way mixed solvent consisting of ethylene carbonate, propylene carbonate, and dimethyl carbonate is employed, the mixed ratio is preferably ethylene carbonate: propylene carbonate: dimethyl carbonate = 2 to 5:1 to 3:2 to 7 (volume ratio).

[0077] In the case where the solvent components of the non-aqueous electrolyte solution are three or more, the object of the present invention can be well achieved, and the advantage of high ionic conductivity even at low temperatures arises.

[0078] In a non-aqueous electrolyte-based secondary battery according to the present invention, the design capacity of the negative electrode is adjusted so that the design capacity of the negative electrode is greater than the design capacity of the cathode. The design capacity is determined, for example, from the initial charge capacity per unit weight of the active material in a predetermined charging voltage range and the amount of active material coated on the current collector. The charging capacity can be obtained, for example, by continuously recording a voltage that changes over time by applying a constant current using a three-electrode cell in which both the counter and the reference pole are made of metal lithium. The charge capacity is the amount of charge until a predetermined voltage is reached. In the triode cell, the starting voltage when using a vapor-phase-grown carbon fiber negative electrode as the working electrode is 3 V, and the charge (applying current from the working electrode to the counter electrode) proceeds and decreases toward 0 V. When a positive electrode is used for the working electrode, the voltage at the start is the potential difference between the metal lithium and the positive electrode material, and the voltage rises with charging (applying current from the counter electrode to the working electrode). The predetermined voltage is 0 V at the vapor-phase-grown carbon fiber negative electrode, and at the positive electrode, the voltage is set to a range in which no electrolyte decomposition occurs, and no irreversible structural breakdown of the positive electrode active material occurs. For example, $LiMn_2O_4$ is 4.2–4.3 V, preferably 4.2 V, and $LiCoO_2$ and $LiNiO_2$ are 4.1–4.2 V, preferably 4.1 V. The design capacity of the negative electrode active material can be the theoretical capacity indicated by the capacity per unit weight of carbon in the negative electrode, or 372 mA/g, if the graphitization of the negative electrode active material is complete; however, if the graphitization of the negative electrode active material is not complete, the design capacity of the negative electrode is determined by measuring the capacity at a low current of 10 mA/g or less and at a predetermined cut-off voltage.

[0079] Note that when lithium nickelate ($LiNiO_2$) is employed as the positive electrode active material, the solvent of the non-aqueous electrolyte solution is a mixed solvent of cyclic carbonate and chain carbonate, thereby suppressing the charge-discharge efficiency of the first cycle to 50–70% and making it a non-aqueous electrolyte-based secondary battery with less degradation of the discharge capacity.

[0080] Furthermore, in this non-aqueous electrolyte-based secondary battery, if the cut-off voltage at the time of charging is limited to 4.1 V, a longer-lived non-aqueous electrolyte-based secondary battery can also be obtained. The cut-off voltage at the time of charging is the upper limit value of the voltage at the time of charging.

[0081] Examples of the non-aqueous electrolyte-based secondary battery according to the present invention include a button-type secondary battery, a cylindrical-type secondary battery, a square-type secondary battery, a coin-type secondary battery, etc.

[0082] The cylindrical secondary battery is made as follows.

[0083] The negative electrodes and cathodes are wound into a roll via a porous polypropylene sheet separator. Place this rolled roll in a cylindrical battery can and weld the negative electrode lead wire to the bottom of the can. The positive electrode lead wire is then welded to a positive electrode cap having a rupture disc, an occlusion lid, and a gasket. Insert the electrolyte solution into the battery can and secure the positive electrode cap to the opening in the negative electrode can. This provides a cylindrical secondary battery.

[0084] The square-type secondary battery can be made by flattening the roll-shaped roll, similar to the cylindrical secondary battery, housing the flattened object in a square can, or housing the laminate formed by stacking the combined positive and negative electrodes of the lead wires in a sandwich form through a separator in a square can, and so on.

[0085]

[Embodiment]

(Embodiment 1)

(1) Production of graphitized vapor-phase-grown carbon fiber for the negative electrode

Graphitized vaporized carbon fibers were produced by graphitizing vaporized carbon fibers with an average diameter of 2 μm and an average length of 50 μm over a period of 30 minutes at 2,800°C under an argon gas atmosphere.

[0086] 40 g of this graphitized vapor-phase-grown carbon fiber was loaded into a hybridizer (NHS-1, manufactured by Nara Machinery Co., Ltd.) and treated with high impact at 4,000 rpm (peripheral speed 50 m/s) for 2 minutes. After cutting, the graphitized vapor-phase-grown carbon fiber had a specific surface area of 1.4 m^2/g, a mean aspect ratio of 12, an average diameter of 2 μm, a distance between graphite mesh surfaces (d_{002}) of 0.3361 nm, and a thickness (L_c) of its graphite crystals of 130 nm. The graphitized vapor-phase-grown carbon fiber after this cutting is a graphitized vapor-phase-grown carbon fiber for the negative electrode of the present invention, and its specific surface area and aspect ratio are shown in Table 1.

[0087] (2) Cylindrical Battery

The negative electrode was made as follows. That is, 30 g of polyvinylidene fluoride (PVDF) was dissolved in 420 mL of N-methyl-2-pyrrolidone. To the obtained solution, 270 g of the graphitized vaporized carbon fiber for the negative electrode (1) was added, and it was sufficiently dispersed by an ultrasonic disperser. The obtained dispersion was applied to a copper sheet (thickness 10 μm, length 3 m, width 200 mm), and after drying, the electrodes were press molded. After molding, it was cut to a width of 39 mm and a length of 450 mm, and the filling density of the electrode was measured by measuring the thickness and weight to find it was 1.60 g/cm^3. This was used as the negative electrode. The filling density of this negative electrode is shown in Table 1.

[0088] The positive electrode was made as follows. That is, 20 g of PVDF was dissolved in 350 mL of N-methyl-2-pyrrolidone to give a solution.

[0089] Next, 445 g of $LiCoO_2$, 20 g of artificial graphite, and 15 g of acetylene black were put into a ball mill and mixed to obtain the mixture.

[0090] The mixture and the solution were mixed and sufficiently dispersed by an ultrasonic disperser to obtain a dispersion.

[0091] The dispersion was applied to an aluminum sheet (20 μm thick). The application area at this time was 300×15 cm.

[0092] After application, the electrode was press molded by a pressing machine to obtain a press molding. After molding, it was cut to a width of 38 mm and a length of 430 mm, and the filling density of the electrode was measured by measuring the thickness and weight to find it was 3.1 g/cm^3. This was used as the positive pole.

[0093] A non-aqueous electrolyte-based secondary battery was made as follows. The positive electrode and the negative electrode were wound into a roll via a porous polypropylene sheet separator. This roll-shaped roll was placed in a cylindrical battery can with a diameter of 16 mm and a height of 50 mm, and the negative electrode lead wire was welded to the bottom of the can. The positive electrode lead wire was then welded to a positive electrode cap having a rupture disc, an occlusion lid, and a gasket. The electrolyte solution was prepared by dissolving $LiPF_6$ in a mixed solvent (volume ratio; EC / PC / DEC = 2 / 1 / 2) of industrial ethylene carbonate (EC) and propylene carbonate (PC) and diethyl carbonate (DEC) to a concentration of 1.2 mole, and the positive electrode cap was placed in the opening of the negative electrode can. As a result, a cylindrical non-aqueous electrolyte-based secondary battery was obtained. The values (negative electrode design capacity/positive electrode design capacity) of this non-aqueous electrolyte secondary battery were adjusted to 1.2, and the values are shown in Table 1.

[0094]

[Table 1]

	Specific surface area m^2/g	Aspect ratio	Negative electrode filling density g/cm^3	Negative electrode/cathode design capacity ratio
Embodiment 1	1.4	12	1.6	1.2
Embodiment 2	2.4	8	1.8	1.1
Comparative Example 1	7.0	1.2	1.1	1.1
Comparative Example 2	7.0	1.2	0.9	0.6
Comparative Example 3	6.0	——	1.1	0.8

[0095] (3) Cylindrical secondary battery nail penetration test

Nails 35 mm long and 3 mm in diameter were pierced through the side of the cylindrical secondary battery charged to 4.1 V at 800 mA current at a speed of 50 mm/min. The results are shown in Table 2.

[0096]
[Table 2]

	Presence or absence of positive electrode cap rupture	Presence or absence of ignition	Presence or absence of smoke
Embodiment 1	No rupture	No ignition	No smoke
Embodiment 2	No rupture	No ignition	No smoke
Comparative Example 1	Rupture	No ignition	No smoke
Comparative Example 2	Rupture	Ignition	Smoke
Comparative Example 3	Rupture	No ignition	Smoke

[0097] (4) Charge/discharge test at different current values
Charge and discharge tests were carried out at current values of 800 mA, 1,600 mA, 2,400 mA, and 3,200 mA in the range of charge and discharge voltages of 2.5 to 4.1 V for each current value. The results are shown in Table 3 and Figure 1.
[0098]
[Table 3]

	Discharge capacity at 50th cycle [mAh]			
Current	800 [mA]	1600 [mA]	2400 [mA]	3200 [mA]
Embodiment 1	790	780	770	755
Embodiment 2	780	770	760	750
Comparative Example 1	760	740	700	620
Comparative Example 4	730	700	600	420

[0099] (Embodiment 2)
(1) Production of graphitized vapor-phase-grown carbon fiber for the negative electrode
The 30 g of graphitized vapor-phase-grown carbon fiber prior to cutting, as used in Embodiment 1, was pressurized with a hydrostatic isotropic pressurizer at a pressure of 1,000 kgf/cm^2.
[0100] After pressurization, the graphitized vapor-phase-grown carbon fiber had a specific surface area of 2.4 m^2/g, an average aspect ratio of 8, an average diameter of 2 μm, a distance between graphite mesh surfaces (d_{002}) of 0.3361 nm, and a thickness (L_c) of its graphite crystals of 130 nm. The graphitized vapor-phase-grown carbon fiber after this pressure is a graphitized vapor-phase-grown carbon fiber for the negative electrode of the present invention, and its specific surface area and aspect ratio are shown in Table 1.
[0101] (2) Cylindrical Battery
The negative electrode was made in much the same way as in Embodiment 1. The filling density of the negative electrode was 1.80 g/cm^3. The filling density of this negative electrode is shown in Table 1.

[0102] $LiMn_2O_4$ was used instead of $LiCoO_2$, and the positive electrode was made in the same manner as in Embodiment 1, except that the filling density was set to 2.9 g/cm^3.

[0103] A cylindrical non-aqueous electrolyte-based secondary battery was made in the same manner as in Embodiment 1 using a negative electrode, a cathode, and electrolyte solution similar to that in Embodiment 1. The (negative electrode design capacity/positive electrode design capacity) value of this non-aqueous electrolyte secondary battery was adjusted to 1.1, and the value is shown in Table 1.

[0104] A nail penetration test and a charge-discharge test were performed in the same manner as in Embodiment 1. The results are shown in Table 2, Table 3, and Figure 1.

[0105] (Comparative Example 1)

(1) Production of graphitized vapor-phase-grown carbon fiber for the negative electrode

Graphitized vaporized carbon fibers were produced by graphitizing vaporized carbon fibers with an average diameter of 4 μm and an average length of 50 μm over a period of 30 minutes at 2,800°C under an argon gas atmosphere.

[0106] 40 g of this graphitized vapor-phase-grown carbon fiber was loaded into a hybridizer (NHS-1, manufactured by Nara Machinery Works, Ltd.) and treated with high impact at 8,000 rpm (peripheral speed 100 m/s) for 10 minutes.

[0107] After cutting, the graphitized vapor-phase-grown carbon fiber had a specific surface area of 7.0 m^2/g, a mean aspect ratio of 1.2, an average diameter of 4 μm, a graphite mesh-to-mesh distance (d_{002}) of 0.3370 nm, and a thickness (L_c) of its graphite crystals of 60 nm. The specific surface area and aspect ratio of graphitized vapor-phase-grown carbon fibers after this cleavage are shown in Table 1.

[0108] (2) Cylindrical battery

The negative electrode was made in much the same way as in Embodiment 1. The filling density of the negative electrode was 1.1 g/cm^3. The filling density of this negative electrode is shown in Table 1.

[0109] A cylindrical non-aqueous electrolyte-based secondary battery was made in the same manner as in Embodiment 1 using the same negative electrode and the positive electrode and electrolyte solution in Embodiment 1. The (negative electrode design capacity/positive electrode design capacity) value of this non-aqueous electrolyte secondary battery was adjusted to 1.1, and the value is shown in Table 1.

[0110] A nail penetration test and a charge-discharge test were performed in the same manner as in Embodiment 1. The results are shown in Table 2, Table 3, and Figure 1.

[0111] (Comparative Example 2) The filling density of the negative electrode in Comparative Example 1 was set to 0.9 g/cm^3, and the (negative electrode design capacity/positive electrode design capacity) value of the non-aqueous electrolyte secondary battery was adjusted to 0.6, and a cylindrical non-aqueous electrolyte secondary battery was made as in Comparative Example 1.

[0112] The specific surface area and aspect ratio of graphitized vapor-phase-grown carbon fiber after cutting in Comparative Example 2 are shown in Table 1.

[0113] The negative electrode filling density and (negative electrode design capacity/positive electrode design capacity) values in Comparative Example 2 are shown in Table 1.

[0114] A nail penetration test was performed in the same manner as in Comparative Example 1. The results are shown in Table 2.

[0115] (Comparative Example 3) A cylindrical non-aqueous electrolyte-based secondary battery was made in the same manner as in Embodiment 1, except that a mixture of graphitized MesoCarbon MicroBeads

(hereinafter sometimes referred to as MCMB) and acetylene black (hereinafter sometimes referred to as AB) (MCMB: AB = 80:10 ratio by weight) having an average particle size of 6 μm was used instead of the graphitized vapor-phase-grown carbon fiber in Embodiment 1. The specific surface area of the mixture was 6.0 m^2/g, the filling density of the negative electrode was 1.1 g/cm^3, and the (negative electrode design capacity/cathode design capacity) value of the non-aqueous electrolyte secondary battery was 0.8.

[0116] The specific surface area of the mixture, the filling density of the negative electrode, and the (negative electrode design capacity/positive electrode design capacity) value in Comparative Example 3 are shown in Table 1.

[0117] A nail penetration test was performed in the same manner as in Embodiment 1. The results are shown in Table 2.

[0118] (Comparative Example 4) In place of the graphitized vapor-phase-grown carbon fiber in Embodiment 1, a cylindrical non-aqueous electrolyte-based secondary battery was made in the same manner as in Embodiment 1, except that graphitized MesoCarbon MicroBeads with an average particle size of 6 μm were used.

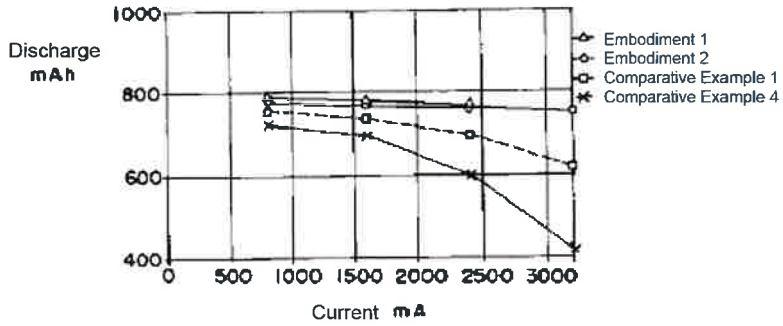
[0119] A charge-discharge test was carried out in the same manner as in Embodiment 1. The results are shown in Table 3 and Figure 1.

[0120]

[Effect of the Invention] According to the present invention, a safe non-aqueous electrolyte-based secondary battery is provided in which there is no risk that the battery will rupture and ignite, because the decomposition reaction of the solvent that may occur is suppressed when using a chain carbonate such as low boiling point dimethyl carbonate (abbreviation: DMC) and diethyl carbonate (abbreviation 1; DEC), etc.

[0121] In addition, the non-aqueous electrolyte-based secondary batteries of the present invention have high electrical conductivity of the electrodes themselves, excellent cycle characteristics, and exhibit a high capacity even in charging and discharging at higher current values and have a long service life.

[BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS]

[Figure 1] Figure 1 is a graph that depicts the relationship between current value and discharge capacity in charge-discharge tests obtained in Examples 1, 2, 3, and 6;

[FIGURE 1]