



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 36 462 T2** 2007.09.13

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 918 361 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 36 462.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP98/00752**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 905 634.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1998/040919**

(86) PCT-Anmeldetag: **25.02.1998**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **17.09.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **26.05.1999**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **22.11.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **13.09.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **H01M 4/62** (2006.01)

**H01M 4/58** (2006.01)

**H01M 4/02** (2006.01)

**H01M 10/40** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**5583097**      **11.03.1997**      **JP**

(73) Patentinhaber:

**Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Kadoma,  
Osaka, JP**

(74) Vertreter:

**TBK-Patent, 80336 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB**

(72) Erfinder:

**INOUE, Kaoru, Moriguchi-shi, Osaka 570-0032, JP;  
OURA, Takafumi, Moriguchi-shi, Osaka 570-0046,  
JP; KITAGAWA, Masaki, Katano-shi, Osaka  
576-0065, JP; KOSHINA, Hizuru, Neyagawa-shi,  
Osaka 572-0019, JP**

(54) Bezeichnung: **SEKUNDÄRBATTERIE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## GEBIET DER TECHNIK

**[0001]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Sekundärbatterie mit einem nichtwässrigen Elektrolyten und insbesondere eine positive Elektrode davon.

## TECHNISCHER HINTERGRUND

**[0002]** In letzter Zeit hat die Entwicklung tragbarer und schnurloser Typen von elektronischen Geräten wie Audio- und Videogeräten und Personalcomputern rasche Fortschritte gemacht, und es besteht eine starke Nachfrage nach einer Sekundärbatterie von geringer Grösse, geringem Gewicht und hoher Energiedichte als antreibender Energiequelle solcher Geräte. Insbesondere bestehen hohe Erwartungen, dass eine Lithium-Sekundärbatterie mit einer negativen Elektrode, in der metallisches Lithium als aktives Material verwendet wird, eine Batterie ist, die in der Lage ist, eine hohe Spannung und eine hohe Energiedichte zur Verfügung zu stellen. Wegen ungenügender Sicherheit und Zuverlässigkeit ist aber eine solche Lithiumbatterie praktisch bislang nicht angewendet worden.

**[0003]** Es wird angenommen, dass die Sicherheit vermindert ist, weil die negative Elektrode aus metallischem Lithium durch wiederholtes Laden und Entladen in eine dendritische Gestalt übergeht, was zu möglichen inneren Kurzschlüssen und einer Wärme erzeugenden Reaktion zwischen dem Elektrolyten und dem Lithium in dendritischer Gestalt führt.

**[0004]** Um das Problem zu lösen, ist eine Lithiumionen-Sekundärbatterie mit einer negativen Elektrode aus Kohlenstoffmaterial, die in der Lage ist, Lithium reversibel zu interkalieren und deinterkalieren, und einer positiven Elektrode aus einem lithiumhaltigem Übergangsmetalloxid wie  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$  und  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  vorgeschlagen worden.

**[0005]** Da Lithium beim Laden in das Kohlenstoffmaterial der negativen Elektrode interkaliert und theoretisch auf der negativen Elektrodenplatte niemals eine Abscheidung von Lithium verursacht wird, besteht in einer solchen Lithiumionen-Sekundärbatterie der Vorteil, dass innere Kurzschlüsse in der Zelle beschränkt sind und die Batterie in der Sicherheit und Zuverlässigkeit überlegen ist.

**[0006]** Selbst bei einer solchen Lithiumionen-Sekundärbatterie mit einer negativen Elektrode aus Kohlenstoffmaterial, das in der Lage ist, Lithium reversibel zu interkalieren und deinterkalieren, wird aber Lithium allmählich auf der negativen Elektrodenplatte abgeschieden, während das Laden und Entladen wiederholt stattfinden, und das Problem hat bestanden, dass im letzten Stadium der Zyklenlebenszeit die Sicherheit und Zuverlässigkeit der Batterie verringert waren.

**[0007]** Es ist daher ein Ziel der Erfindung, das Problem zu lösen und eine Zelle bzw. Batterie zur Verfügung zu stellen, die in den Lade- und Entlade-Zyklenlebenseigenschaften, der Sicherheit und Zuverlässigkeit überlegen ist, indem die Abscheidung von Lithium auf einer negativen Elektrodenplatte im letzten Stadium des Zyklenlebens verhindert wird.

**[0008]** Eine erfindungsgemässe Sekundärbatterie umfasst eine positive Elektrode, die ein aktives Material und ein leitendes Material besitzt, eine negative Elektrode sowie einen Elektrolyten in Berührung mit der positiven und negativen Elektrode, worin das leitende Material Ketjenblack und Flockengraphit enthält, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Ketjenblack, bezogen auf 100 Gewichtsteile des aktiven Materials, im Bereich von etwa 0,2 Gewichtsteilen bis etwa 1,0 Gewichtsteilen liegt und der Wert von  $[3X + (3/8)Y]$  im Bereich von etwa 1,0 bis etwa 3,5 liegt, wobei X der Gehalt an Ketjenblack in Einheiten von Gewichtsteilen und Y der Gehalt an Flockengraphit in Einheiten von Gewichtsteilen je 100 Gewichtsteile des aktiven Materials ist.

**[0009]** Im obigen Aufbau ist es erwünscht, dass der Elektrolyt ein nichtwässriger Elektrolyt ist.

**[0010]** Im obigen Aufbau ist es erwünscht, dass die positive Elektrode bandförmig ist.

**[0011]** Im obigen Aufbau ist es erwünscht, dass die positive Elektrode bandförmig ist, die negative Elektrode bandförmig ist und die positive und negative Elektrode mit einem Separator dazwischen gegeneinander gelegt und spiralförmig aufgewickelt werden.

**[0012]** Dem obigen Aufbau zufolge hat die positive Elektrode eine erhöhte Aufnahmefähigkeit für den Elektrolyten, der Elektrolyt ist gleichförmig durch die ganze Elektrode verteilt, ein das aktive Material bildendes metallisches Material wird daran gehindert, auf der Oberfläche der negativen Elektrode abgeschieden zu werden, und im Ergebnis wird die Zyklenlebensdauer bei wiederholtem Laden und Entladen verlängert.

**[0013]** Wenn des Weiteren Ketjenblack und Flockengraphit beide als leitendes Material verwendet werden, wird zusätzlich zur obigen Wirkung die positive Elektrode in ihrer Widerstandsfähigkeit verbessert.

#### KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNG

**[0014]** [Fig. 1](#) ist ein senkrechter Schnitt durch eine zylindrische Zelle gemäss einer Ausführungsform der Erfindung.

#### BESTE WEISE, DIE ERFINDUNG AUSZUFÜHREN

**[0015]** Als Index für die physikalische Eigenschaft eines Russes wie Ketjenblack wird die Absorption von Dibutylphthalatöl (DBP-Ölabsorption) verwendet. Ketjenblack ist eine Art von Russpulver und ein Warenzeichen der Ketjen Black International Company. Es wird angenommen, dass die DBP-Ölabsorption in Beziehung zur Aufnahmefähigkeit für einen Elektrolyten steht. Wenn ein Russ mit hoher DBP-Absorption als ein leitendes Material für die positive Elektrode verwendet wird, erhöht sich das Aufnahmevermögen für den Elektrolyten, die Verteilung des Elektrolyten in Breitenrichtung der Elektrode ist gewährleistet und im Ergebnis wird die Leistung bezüglich wiederholter Lade- und Entladezyklen gesteigert. Die DBP-Ölabsorption von Ketjenblack EC beträgt etwa 360 ml/100 g, diejenige von Ketjenblack EC600JD beträgt 500 ml/100 g, und diejenige von Acetylenruss beträgt 120 ml/100 g.

**[0016]** Das bedeutet, dass Ketjenblack EC in der Zyklenleistung überlegen ist, weil es in einer Menge von etwa 1/3 derjenigen von Acetylenruss ein allgemein ähnliches Aufnahmevermögen für den Elektrolyten liefert. Bei Beobachtung einer Zelle im letzten Stadium der Lade- und Entladezyklenlebensdauer wies eine Zelle mit Ketjenblack keine Verstopfung des Separators an den beiden Enden einer Elektrodenplatte in der Breitenrichtung und keine Ausscheidung von Lithium in der Mitte auf und zeigte überlegene Sicherheit und Zuverlässigkeit.

**[0017]** Hingegen war in einer Zelle mit Acetylenruss die Zyklenleistung nicht ebenso stark erhöht wie in einer Zelle mit Ketjenblack, selbst wenn das Aufnahmevermögen der positiven Elektrode erhöht wurde, indem eine grössere Menge von Acetylenruss hinzugefügt wurde. Es wird vermutet, dass dies daran liegt, dass im Falle von Acetylenruss die Kettenstruktur höherer Ordnung wegen der mechanischen Belastung während des Mischprozesses bei der Herstellung der Masse für die positive Elektrode zerstört und das Aufnahmevermögen verringert wird.

**[0018]** Ein Russ wie Ketjenblack und Acetylenruss hat unterschiedliche physikalische Werte und Strukturen, und es wird vermutet, dass die DBP-Ölabsorption ebenso wie andere, unterschiedliche Eigenschaften eine Auswirkung auf das Aufnahmevermögen für einen Elektrolyten haben. In anderen Worten wird angenommen, dass die Zyklenleistung durch Optimierung der unterschiedlichen Eigenschaften eines Russes verbessert wird und ein genügend grosses Aufnahmevermögen für die positive Elektrode durch Verwendung eines solchen Russes gewährleistet wird. Bislang war Ketjenblack der einzige Russ, der eine signifikante Erhöhung der Zyklenleistung erreichte.

**[0019]** Es ist wünschenswert, dass das verwendete Ketjenblack dadurch gekennzeichnet ist, dass es

- 1) die Struktur einer hohlen Schale mit an der Aussenseite angesammelten Graphitkristallen besitzt, die eine dünne Schicht bilden;
- 2) erwünschterweise eine DBP-Ölabsorption von etwa 200 ml/100 g, stärker erwünscht von 350 ml/100 g oder darüber zur Verfügung stellt; und
- 3) eine Oberfläche (Stickstoffadsorptionsverfahren) von etwa 500 m<sup>2</sup>/g oder darüber besitzt, stärker erwünscht von etwa 1000 m<sup>2</sup>/g oder darüber.

Weitere Eigenschaften von Ketjenblack sind hierunter aufgeführt.

- 4) Eine Iodadsorption von 950 mg/g (etwa 500 mg/g oder darüber).
- 5) Flüchtige Komponenten von 1 %.
- 6) Ein pH-Wert von 9,5.
- 7) Eine Porosität von 69,3 % (etwa 35 % oder darüber).
- 8) Flüchtige Komponenten von 0,5 %.

9) Ein scheinbares spezifisches Gewicht von 150 g/liter.

**[0020]** Wenn gemäss der vorliegenden Erfindung ein Gemisch von Ketjenblack und Flockengraphit verwendet wird, beträgt die Menge von hinzugefügtem Ketjenblack etwa 0,2 bis 1,0 Gewichtsteile je 100 Gewichtsteile des aktiven Materials der positiven Elektrode, und der Wert von  $[3X + (3/8)Y]$  liegt bei 1,0 oder darüber und bei 3,5 oder darunter, wobei X der Gehalt an Ketjenblack in Einheiten von Gewichtsteilen und Y der Gehalt an Flockengraphit in Einheiten von Gewichtsteilen ist.

**[0021]** Gemäss der oben genannten Gehalte wird die Menge des hinzugefügten Ketjenblacks so gesteuert, dass die Dichte des aktiven Materials der positiven Elektrode in der Masse (hiernach einfach als Dichte des aktiven Materials der positiven Elektrode bezeichnet) etwa 3,0 bis 3,5 g/cm<sup>3</sup> wird, wenn ein aktives Material mit einer wahren Dichte von etwa 5 g/cm<sup>3</sup> für die positive Elektrode verwendet wird.

**[0022]** Als der mit Ketjenblack gemischte Flockengraphit können natürlicher Graphit, synthetischer Graphit und dergleichen benutzt werden, und es ist bezüglich der elektronischen Leitfähigkeit erwünscht, dass der Flockengraphit eine Teilchengrösse von etwa 0,1 µm bis etwa 50 µm und insbesondere von etwa 3 µm bis etwa 10 µm besitzt.

**[0023]** Die Teilchengrösse des Ketjenblacks ist nicht speziell beschränkt.

**[0024]** Jetzt werden Ausführungsformen der Erfindung sowie Ausführungsformen, die keinen Teil der vorliegenden Erfindung darstellen, hierunter unter Bezugnahme auf die Zeichnungen beschrieben.

Beispielhafte Ausführungsform 1 (keinen Teil der vorliegenden Erfindung bildend)

**[0025]** In [Fig. 1](#) wird ein senkrechter Schnitt durch eine zylindrische Zelle gemäss der Ausführungsform gezeigt. In [Fig. 1](#) ist eine mit einem Sicherheitsventil versehene Abdichtplatte **2** mit einer dazwischen gelegten isolierenden Dichtung **3** in die Öffnung eines Zellengehäuses **1** eingesetzt, das durch Verarbeitung eines rostfreien Stahlblechs hergestellt wurde, das gegenüber einem organischen Elektrolyten widerstandsfähig ist. Eine positive Elektrode **4** und eine negative Elektrode **5** werden mit einem dazwischen gelegten Separator **6** mehrere Male spiralförmig aufgewickelt und im Gehäuse **1** untergebracht. Ein positiver Leiter **7** erstreckt sich von der positiven Elektrode **4** und ist mit der Abdichtplatte **2** verbunden. Ein negativer Leiter **8** erstreckt sich von der negativen Elektrode **5** und ist mit dem Unterteil des Zellengehäuses **1** verbunden. Im oberen und unteren Teil der Plattengruppe **10** sind isolierende Ringe **9** angebracht. Die positive Elektrode **4** und die negative Elektrode **5** werden unten eingehend beschrieben.

**[0026]** LiCoO<sub>2</sub> als aktives Material der positiven Elektrode **4** wurde durch Mischen von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und Erhitzen während 10 Stunden auf 900°C synthetisiert. Ketjenblackpulver (hergestellt von Ketjen Black International unter der Handelsbezeichnung von Ketjenblack EC) wurde zu 0,2 Gewichtsteilen, 0,3 Gewichtsteilen, 0,5 Gewichtsteilen, 0,8 Gewichtsteilen, 1,0 Gewichtsteilen, 1,2 Gewichtsteilen und 1,5 Gewichtsteilen je 100 Gewichtsteile der LiCoO<sub>2</sub>-Pulver hinzugefügt und damit vermischt und in Verbindung mit 7 Gewichtsteilen eines Fluorharzbindemittels in einer wässrigen Carboxymethylcelluloselösung emulgiert, um Pasten der betreffenden positiven Elektrodenmaterialien herzustellen. Die Pasten wurden beidseitig auf eine 0,03 mm dicke Aluminiumfolie als Metallplatte aufgebracht, getrocknet und gewalzt, und entsprechende positive Elektrodenplatten von 0,18 mm Dicke, 51 mm Breite und 420 mm Länge wurden hergestellt. Die gewonnenen positiven Elektrodenplatten wurden bei 250°C getrocknet. Auf diese Weise wurde eine positive Elektrode **4** mit der Metallplatte und einem auf beide Seiten der Metallplatte aufgebrachten positiven Material hergestellt.

**[0027]** Für die negative Elektrode **5** wurde ein von der Timcal Company hergestellter synthetischer Graphit KS44 verwendet. Je 100 Gewichtsteile des synthetischen Graphits wurden drei Gewichtsteile Styrol-Butadien-Kautschuk hinzugefügt und damit vermischt und in einer wässrigen Carboxymethylcelluloselösung emulgiert, um eine Paste herzustellen. Die Paste wurde beidseitig auf eine 0,02 mm dicke Kupferfolie aufgebracht, getrocknet und gewalzt, und eine negative Elektrodenplatte von 0,18 mm Dicke, 53 mm Breite und 450 mm Länge wurde hergestellt.

**[0028]** Dann wurde ein Aluminiumleiter **7** an der positive Elektrodenplatte angebracht, und ein Nickelleiter **8** wurde an der negativen Elektrodenplatte angebracht. Die auf diese Weise hergestellte positive und negative Elektrodenplatte wurden mit einem Polypropylenseparator von 0,025 mm Dicke, 59 mm Breite und 1200 mm Länge dazwischen spiralförmig aufgewickelt und in einem zylindrischen Zellengehäuse von 18,0 mm Durchmesser und 65 mm Höhe untergebracht. Als Elektrolyt wurde ein Lösungsmittel, hergestellt durch Vermischen

von Ethylencarbonat (EC), Diethylencarbonat (DEC) und Methylpropionat (MP) in einem Volumenverhältnis von 30 : 50 : 20, mit 1 mol/liter  $\text{LiPF}_6$  darin aufgelöst, verwendet. Der Elektrolyt wurde in das Zellengehäuse eingefüllt, dann wurde die Öffnung des Zellengehäuses mit der Abdichtplatte 2 verschlossen. Auf diese Weise wurde eine Zelle A hergestellt.

#### Beispielhafte Ausführungsform 2

**[0029]** Pulver von  $\text{LiCoO}_2$ , die auf ähnliche Art wie das der Ausführungsform 1 hergestellt worden waren, Ketjenblackpulver, Flockengraphit (Erzeugnis Nr. KS10, hergestellt von der Timcal Company) und ein Fluorharzbindemittel wurden in einer wässrigen Carboxymethylcelluloselösung emulgiert, und Pasten verschiedener Zusammensetzungen wurden hergestellt. Die Gehalte an Ketjenblack waren 0,1 Gewichtsteil, 0,2 Gewichtsteile, 0,3 Gewichtsteile, 0,5 Gewichtsteile, 0,8 Gewichtsteile bzw. 1,0 Gewichtsteile je 100 Gewichtsteile von  $\text{LiCoO}_2$ . Die Gehalte an Flockengraphit waren 0,5 Gewichtsteile, 1,0 Gewichtsteile, 2,0 Gewichtsteile, 3,0 Gewichtsteile und 4,0 Gewichtsteile je 100 Gewichtsteile von  $\text{LiCoO}_2$ . Die Gehalte an Fluorharzbindemittel waren 7 Gewichtsteile. Die Paste wurde beidseitig auf eine Aluminiumfolie von 0,03 mm Dicke aufgebracht, getrocknet und gewalzt, um eine positive Elektrodenplatte von 0,18 mm Dicke, 51 mm Breite und 420 mm Länge herzustellen. Der weitere Aufbau war dem der Ausführungsform 1 ähnlich. Auf diese Weise wurde eine Zelle B hergestellt.

#### Beispielhafte Ausführungsform 3 (keinen Teil der vorliegenden Erfindung bildend)

**[0030]** Pulver von  $\text{LiCoO}_2$ , die auf ähnliche Art wie das der Ausführungsform 1 hergestellt worden waren, Ketjenblack, Acetylenruss (hergestellt von der Denki Kagaku Kogyo K.K.) und ein Fluorharzbindemittel wurden in einer wässrigen Carboxymethylcelluloselösung emulgiert, und Pasten verschiedener Zusammensetzungen wurden hergestellt. Die Gehalte an Ketjenblack waren 0,1 Gewichtsteil, 0,2 Gewichtsteile, 0,3 Gewichtsteile, 0,5 Gewichtsteile, 0,8 Gewichtsteile bzw. 1,0 Gewichtsteile je 100 Gewichtsteile von  $\text{LiCoO}_2$ . Die Gehalte von Acetylenruss waren 0,3 Gewichtsteile, 0,5 Gewichtsteile, 1,0 Gewichtsteile, 1,5 Gewichtsteile und 2,0 Gewichtsteile je 100 Gewichtsteile von  $\text{LiCoO}_2$ . Die Gehalte an Fluorharzbindemittel waren 7 Gewichtsteile. Die Paste wurde beidseitig auf eine Aluminiumfolie von 0,03 mm Dicke aufgebracht, getrocknet und gewalzt, um positive Elektrodenplatten von 0,18 mm Dicke, 51 mm Breite und 420 mm Länge herzustellen. Der weitere Aufbau war dem der Ausführungsform 1 ähnlich. Auf diese Weise wurde eine Zelle C hergestellt.

#### Vergleichsbeispiel

**[0031]** 100 Gewichtsteile der  $\text{LiCoO}_2$ -Pulver, die auf ähnliche Art wie das der Ausführungsform hergestellt worden waren, drei Gewichtsteile Acetylenruss und sieben Gewichtsteile eines Fluorharzbindemittels wurden in einer wässrigen Carboxymethylcelluloselösung emulgiert, um eine Paste herzustellen. Die Paste wurde beidseitig auf eine Aluminiumfolie von 0,03 mm Dicke aufgebracht, dann getrocknet und weiter gewalzt, um eine positive Elektrodenplatte von 0,18 mm Dicke, 51 mm Breite und 420 mm Länge herzustellen. Der weitere Aufbau war dem der Ausführungsform 1 ähnlich. Auf diese Weise wurde eine Zelle D hergestellt.

**[0032]** Als Nächstes wurde an fünf Exemplaren jeder der Zellen, die in den oben beschriebenen Zusammensetzungen hergestellt worden waren, die Impedanz (1 kHz Wechselstrom) gemessen, und danach wurde ein Lade- und Entlade-Zykluslebensdauertest durchgeführt. Im Lade- und Entlade-Zykluslebensdauertest wurden Lade- und Entladezyklen bei 20°C unter den unten angegebenen Bedingungen wiederholt. Für das Laden wurde Konstantspannungs-/Konstantstromladen bei einer Ladespannung von 4,2 V, einem auf 800 mA begrenzten Strom und einer Ladezeit von 2 Stunden durchgeführt, und Konstantstromentladung wurde für eine Entladung mit einem Entladestrom von 1200 mA und einer Entladeschlussspannung von 3,0 V durchgeführt. Dann wurde mit der Arbeitskapazität des zehnten Zyklus als Anfangskapazität festgelegt, dass das letzte Stadium der Zykluslebensdauer erreicht war, wenn die Anfangskapazität auf die Hälfte abgefallen war. Die Dichten der aktiven Materialien der positiven Elektroden, die Anfangskapazitäten, die Impedanzen und ein Ergebnis des Zykluslebensdauertests werden in Tabellen 1, 2 und 3 gezeigt.

(Tabelle 1)

Zelle	Ketjenblack- gehalt (Gewichtsteile)	Dichte des aktiven Materials der positiven Elektrode	Anfangs- kapazität (mAh)	Impedanz (mΩ)	Zyklus- lebens- dauer
-------	---	--	-----------------------------	------------------	-----------------------------

		(g/cm <sup>3</sup> )			(Zyklen)
A	0,2	3,50	1350	100	600
	0,3	3,38	1305	50	800
	0,5	3,27	1265	48	900
	0,8	3,19	1235	43	950
	1,0	3,11	1200	40	970
	1,2	3,00	1165	40	1000
	1,5	2,90	1120	41	1100
D	Acetylenruss 3,0	3,10	1200	39	380

(Tabelle 2)

Zelle	Ketten- black- gehalt (Gewichtst- eile)	Flocken- graphit- gehalt	3X + (3/8)Y	Dichte des aktiven Materials der positiven Elektrode (g/cm <sup>3</sup> )	Anfangs- kapazität (mAh)	Impedan- z (mΩ)	Zyklen- lebens- dauer (Zyklen)
B	0,1	0,5	0,5	3,55	1370	124	450
		1,0	0,7	3,52	1360	110	460
		2,0	1,1	3,38	1305	78	455
		3,0	1,4	3,33	1285	67	460
		4,0	1,8	3,29	1275	50	470
	0,2	0,5	0,8	3,50	1355	93	600
		1,0	1,0	3,42	1320	51	610
		2,0	1,4	3,34	1290	48	600
		3,0	1,7	3,30	1275	46	620
		4,0	2,1	3,26	1260	46	650
	0,3	0,5	1,1	3,36	1300	48	800
		1,0	1,3	3,33	1285	46	780
		2,0	1,7	3,29	1275	45	820
		3,0	2,0	3,24	1250	45	830
		4,0	2,4	3,20	1240	43	820
	0,5	0,5	1,7	3,30	1275	44	900
		1,0	1,9	3,25	1260	43	910
		2,0	2,3	3,21	1240	42	930
		3,0	2,6	3,17	1225	40	920
		4,0	3,0	3,12	1210	39	930
	0,8	0,5	2,6	3,16	1225	41	930
		1,0	2,8	3,14	1215	40	950
		2,0	3,2	3,08	1190	39	940
		3,0	3,5	3,02	1170	38	950
		4,0	3,9	2,96	1140	38	950
	1,0	0,5	3,2	3,08	1195	38	970
		1,0	3,4	3,05	1180	39	960
		2,0	3,8	2,97	1140	38	960
3,0		4,1	2,94	1135	38	980	
4,0		4,5	2,90	1120	38	970	
D	Acetylenruss 3,0	3,0		3,10	1200	39	380

(Tabelle 3)

Zelle	Ketten- black- gehalt (Gewichtsteile)	Acetylenruss- gehalt	3X + Z	Dichte des aktiven Materials der positiven Elektrode (g/cm <sup>3</sup> )	Anfangs- kapazität (mAh)	Impedan- z (mΩ)	Zyklus- lebens- dauer (Zyklen)
C	0,1	0,3	0,6	3,55	1370	133	450
		0,5	0,8	3,50	1355	110	460
		1,0	1,3	3,35	1300	60	460
		1,5	1,8	3,28	1265	55	480
		2,0	2,3	3,25	1255	52	450
	0,2	0,3	0,9	3,45	1335	98	640
		0,5	1,1	3,40	1315	49	600
		1,0	1,6	3,29	1270	47	630
		1,5	2,1	3,26	1260	46	620
		2,0	2,6	3,21	1240	45	640
	0,3	0,3	1,2	3,34	1295	48	810
		0,5	1,4	3,31	1280	48	820
		1,0	1,9	3,23	1250	45	800
		1,5	2,4	3,17	1225	45	830
		2,0	2,9	3,14	1215	43	820
	0,5	0,3	1,8	3,29	1275	45	920
		0,5	2,0	3,25	1260	43	940
		1,0	2,5	3,20	1240	42	930
		1,5	3,0	3,11	1200	40	920
		2,0	3,5	3,03	1175	39	940
	0,8	0,3	2,7	3,18	1230	43	950
		0,5	2,9	3,13	1210	42	950
		1,0	3,4	3,08	1195	40	980
		1,5	3,9	2,96	1140	40	1000
		2,0	4,4	2,92	1130	40	1010
1,0	0,3	3,3	3,10	1200	41	1020	
	0,5	3,5	3,05	1180	40	1000	
	1,0	4,0	2,95	1140	41	1030	
	1,5	4,5	2,89	1120	39	1030	
	2,0	5,0	2,85	1100	38	1020	
D	Acetylenruss	3,0		3,10	1200	39	380

**[0033]** In Tabelle 1 war die Zyklenleistung der Zelle A gemäss der keinen Teil der vorliegenden Erfindung bildenden Ausführungsform im Vergleich zu Zelle D des Vergleichsbeispiels erhöht. Es ist wünschenswert, dass der Gehalt an Ketjenblack im Bereich von etwa 0,3 bis etwa 1,2 Gewichtsteilen liegt. Wenn der Gehalt an Ketjenblack 0,2 Gewichtsteile oder weniger beträgt, wird die Sammeleigenschaft der positiven Elektrode reduziert, und die Impedanz der Zelle erhöht sich. Wenn der Gehalt an Ketjenblack 1,5 Gewichtsteile oder mehr beträgt, wird die Dichte des aktiven Materials der positiven Elektrode in der Masse der positiven Elektrode verringert, und die Kapazität der Zelle verringerte sich auf 1150 mAh oder darunter.

**[0034]** In Tabelle 2 war die Zyklenleistung der Zelle B gemäss der Ausführungsform der Erfindung im Vergleich zu Zelle D des Vergleichsbeispiels erhöht. Wenn der Gehalt an Ketjenblack 0,1 Gewichtsteile oder weniger beträgt, ist die Zyklenleistung nicht signifikant erhöht, die Sammeleigenschaft der positiven Elektrode ist reduziert, und die Impedanz der Zelle erhöht sich. Die Impedanz der Zelle war hoch, wenn der Wert von  $[3X + (3/8)Y]$  unter 1 lag, wobei X der Gehalt an Ketjenblack in Einheiten von Gewichtsteilen und Y der Gehalt an Flockengraphit in Einheiten von Gewichtsteilen ist, während die Dichte des aktiven Materials der positiven Elektrode reduziert war und die Kapazität der Zelle 1150 mAh oder weniger betrug, wenn der Wert bei über 3,5

lag. Somit wurde eine Zelle, die eine hohe Anfangskapazität, eine niedrige Impedanz und eine überlegene Zyklenleistung aufwies, erhalten, wenn der Gehalt an Ketjenblack in einem Bereich von etwa 0,2 Gewichtsteilen bis etwa 1,0 Gewichtsteilen je 100 Gewichtsteile des aktiven Materials lag und der Wert von  $[3X + (3/8)Y]$  in einem Bereich von etwa 1,0 bis etwa 3,5 lag, wobei X der Gehalt an Ketjenblack in Einheiten von Gewichtsteilen und Y der Gehalt an Flockengraphit in Einheiten von Gewichtsteilen ist.

**[0035]** In Tabelle 3 war die Zyklenleistung der Zelle C gemäss der keinen Teil der vorliegenden Erfindung bildenden Ausführungsform im Vergleich zu Zelle D des Vergleichsbeispiels erhöht. Wenn der Gehalt an Ketjenblack 0,1 Gewichtsteile oder weniger betrug, war die Zyklenleistung nicht signifikant erhöht, die Sammeleigenschaft der positiven Elektrode war reduziert, und die Impedanz der Zelle war höher. Die Impedanz der Zelle war hoch, wenn der Wert von  $[3X + Z]$  unter 1,1 lag, wobei X der Gehalt an Ketjenblack in Einheiten von Gewichtsteilen und Z der Gehalt an Acetylenruss in Einheiten von Gewichtsteilen ist, während die Dichte des aktiven Materials der positiven Elektrode reduziert war und die Kapazität der Zelle 1150 mAh oder weniger betrug, wenn der Wert bei über 3,5 lag. Somit wurde eine Zelle, die eine hohe Anfangskapazität, eine niedrige Impedanz und eine überlegene Zyklenleistung aufwies, erhalten, wenn der Gehalt an Ketjenblack in einem Bereich von etwa 0,2 bis etwa 1,0 Gewichtsteilen lag und der Wert von  $[3X + Z]$  in einem Bereich von etwa 1,0 bis etwa 3,5 lag, wobei X der Gehalt an Ketjenblack in Einheiten von Gewichtsteilen und Z der Gehalt an Acetylenruss in Einheiten von Gewichtsteilen ist.

**[0036]** Als der mit Ketjenblack gemischte Flockengraphit kann natürlicher Graphit, synthetischer Graphit und dergleichen benutzt werden.

**[0037]** Obwohl  $\text{LiCoO}_2$  als ein aktives Material der positiven Elektrode in der Ausführungsform verwendet wurde, können lithiumhaltige Übergangsmetallchalcogenide wie  $\text{LiNiO}_2$  und  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  wechselweise verwendet werden, und eine ähnliche Wirkung wie die oben beschriebene kann in einem solchen Fall erhalten werden.

#### INDUSTRIELLE ANWENDBARKEIT

**[0038]** Eine Batterie, die eine überlegene Anfangskapazität und eine überlegene Leistung wiederholter Lade- und Entladezyklen sowie eine hohe Sicherheit selbst im letzten Stadium der Lebensdauer der wiederholten Lade- und Entladezyklen liefert, kann erhalten werden.

#### Bezugszeichenliste

- |    |                            |
|----|----------------------------|
| 1  | Zellengehäuse              |
| 2  | Abdichtplatte              |
| 3  | Isolierende Dichtung       |
| 4  | Positive Elektrode         |
| 5  | Negative Elektrode         |
| 6  | Separator                  |
| 7  | Positiver Elektrodenleiter |
| 8  | Negativer Elektrodenleiter |
| 9  | Isolierender Ring          |
| 10 | Plattengruppe              |

#### Patentansprüche

1. Sekundärbatterie, umfassend:

eine positive Elektrode mit aktivem Material sowie einem leitfähigen Material, das Ketjenblack und Flockengraphit umfasst;

eine negative Elektrode und

einen Elektrolyten in Berührung mit der positiven und negativen Elektrode,

**dadurch gekennzeichnet**, dass

das Ketjenblack die Struktur einer hohlen Schale mit an der Aussenseite angesammelten Graphitkristallen, eine Dibutylphthalatölaborption von mindestens 200 ml/100 g sowie eine Oberfläche von 500 m<sup>2</sup>/g oder darüber besitzt,

der Gehalt an Ketjenblack innerhalb eines Bereichs von 0,2 Gewichtsteilen bis 1,0 Gewichtsteilen je 100 Gewichtsteile des aktiven Materials liegt und

der Wert von  $[3X + (3/8)Y]$  im Bereich von 1,0 bis 3,5 liegt, wobei X der Gehalt an Ketjenblack in Einheiten von Gewichtsteilen und Y der Gehalt an Flockengraphit in Einheiten von Gewichtsteilen je 100 Gewichtsteile des



aktiven Materials ist.

2. Sekundärbatterie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt ein nichtwässriger Elektrolyt ist.

3. Sekundärbatterie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Pulver des Ketjenblacks und Pulver des aktiven Materials vermischt und durch ein Bindemittel miteinander verbunden werden.

4. Sekundärbatterie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die positive Elektrode eine Metallplatte und ein positives Elektrodenmaterial umfasst, das auf beiden Seiten der Metallplatte vorliegt, und das positive Elektrodenmaterial das leitfähige Material und das aktive Material umfasst, die miteinander vermischt sind.

5. Sekundärbatterie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die positive Elektrode bandförmig ist, die negative Elektrode bandförmig ist und die positive und negative Elektrode mit einem Separator dazwischen gegeneinander gelegt und spiralförmig aufgewickelt werden.

6. Sekundärbatterie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das aktive Material zumindest ein aus der Gruppe von  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  und  $\text{LiNiO}_2$  gewähltes Material ist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

