



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101595580 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 30

(21) 申请号 200880002974. 6

C08F 16/28 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 01. 21

H01M 4/60 (2006. 01)

(30) 优先权数据

H01M 4/62 (2006. 01)

014997/2007 2007. 01. 25 JP

(56) 对比文件

(85) PCT申请进入国家阶段日

WO 2006061948 A1, 2006. 06. 15,

2009. 07. 23

JP 2002298850 A, 2002. 10. 11,

(86) PCT申请的申请数据

JP 2001118570 A, 2001. 04. 27,

PCT/JP2008/050676 2008. 01. 21

JP 2002075333 A, 2002. 03. 15,

(87) PCT申请的公布数据

审查员 王维佳

W02008/090832 JA 2008. 07. 31

(73) 专利权人 日本电气株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 草地雄树 须黑雅博 岩佐繁之

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 汪惠民

(51) Int. Cl.

H01M 4/04 (2006. 01)

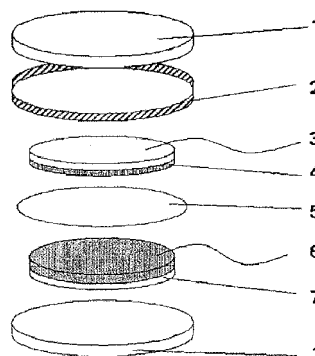
权利要求书 1 页 说明书 15 页 附图 1 页

(54) 发明名称

聚自由基化合物 - 导电材料的复合体、及其制备方法和使用其的电池

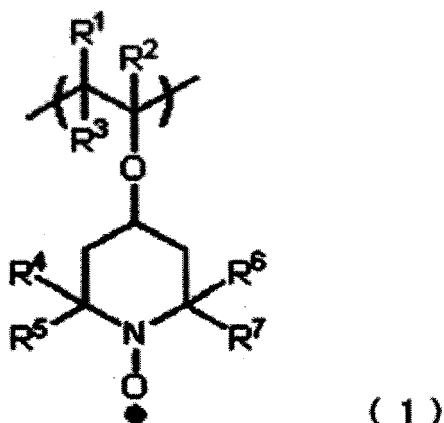
(57) 摘要

本发明公开了一种电极活性材料和导电性赋予剂的复合物,其具有高的容量密度并且可以产生大的电流。还公开了一种用于制备该复合物的方法;以及一种具有高的能量密度和大的输出功率的电池。具体地,将作为电极活性材料的聚自由基化合物和导电材料在不低于聚自由基化合物的软化温度但是低于其分解温度的温度,加热并且混合,由此形成所述聚自由基化合物和所述导电材料的复合物。使用所述复合物制备电极可以提供一种具有高能量密度和大输出功率的新电池。



1. 一种用于制备聚自由基化合物-导电材料的复合物的方法,所述方法包括以下步骤:将聚自由基化合物和导电材料在不低于所述聚自由基化合物的软化温度并且低于其分解温度的温度进行加热和混合。

2. 根据权利要求1所述的用于制备聚自由基化合物-导电材料的复合物的方法,其中所述聚自由基化合物具有由下面的通式(1)表示的部分结构:



式中 R^1 至 R^3 各自独立地为氢原子或甲基;并且 R^4 至 R^7 各自独立地为含 1 至 3 个碳原子的烷基。

3. 根据权利要求1所述的用于制备聚自由基化合物-导电材料的复合物的方法,其中所述导电材料是碳材料。

4. 根据权利要求3所述的用于制备聚自由基化合物-导电材料的复合物的方法,其中所述导电材料是碳纤维。

5. 根据权利要求1所述的用于制备聚自由基化合物-导电材料的复合物的方法,其中所述加热和混合在惰性气体气氛中进行。

6. 根据权利要求1所述的用于制备聚自由基化合物-导电材料的复合物的方法,其中所述加热和混合进行不多于 3 小时。

7. 根据权利要求1所述的用于制备聚自由基化合物-导电材料的复合物的方法,其中在所述加热和混合之前的聚自由基化合物粉末的平均粒径不小于 $0.02 \mu\text{m}$ 并且不大于 $100 \mu\text{m}$ 。

8. 一种电池,所述电池至少包含作为组成元件的阴极、阳极和电解质,其中根据权利要求2所述的方法制备出的聚自由基化合物-导电材料的复合物被用于所述阴极和所述阳极中的至少一个。

9. 根据权利要求8所述的电池,所述电池是锂电池。

10. 根据权利要求9所述的电池,所述电池是锂二次电池。

聚自由基化合物 - 导电材料的复合体、及其制备方法和使 用其的电池

技术领域

[0001] 本发明涉及：电极活性材料和导电性赋予剂的复合物，其具有高的容量密度并且可以产生大的电流；用于制备该复合物的方法；以及电池，其具有高的能量密度并且可以产生大的功率输出。

背景技术

[0002] 近年来，移动电子设备如笔记本电脑和移动手机随着通信系统的发展而快速普及，并且它们的性能也逐年提高。特别是，移动装置随着它们的性能的提高而可能具有更大的功耗。因此，作为它们的电源的电池越来越需要具有高的能量密度、大的功率输出等。

[0003] 作为具有高能量密度的电池，自 20 世纪 90 年代以来锂离子电池已经被开发出来，并且得到了广泛使用。例如，在锂离子电池中，含锂的过渡金属氧化物如锰酸锂或钴酸锂被用作阴极用活性材料，而碳被用作阳极用活性材料，并且利用锂离子进入 / 离开电极活性材料的插层 / 去插层反应进行充电 / 放电。这样的锂离子电池具有高能量密度，并且循环特性优异，并且用于各种类型的电子装置，包括移动手机。然而，因为电极反应的反应速率低，因此如果引出大电流，则电池性能显著地下降。因此，锂离子电池在产生大的功率输出方面存在困难，并且具有需要长时间充电的缺点。

[0004] 作为能够产生大的功率输出的功率存储装置，双电荷层电容器是已知的。双电荷层电容器可以产生大的功率输出，因为它们可以一次输出大的电流。它们具有优异的循环特性，并且已经发展成为备用电源。然而，它们具有很低的能量密度，并且难于被小型化，因此它们不适合用于移动电气装置的电源。

[0005] 为了提供轻并且具有大的能量密度的电极材料，还开发了使用硫化合物或有机化合物作为电极活性材料的电池。例如，专利文件 1 (美国专利 4,833,048) 和专利文件 2 (日本专利 2715778) 公开了将具有二硫键的有机化合物用于阴极的电池。这利用了涉及二硫键的产生和离解的电化学氧化还原反应作为电池的原理。因为这种电池由含有作为具有小比重的主要成分元素如硫和碳的电极材料构成，因此它在高能量密度和大容量电池方面起着一定的作用。然而，因为离解的键的重新结合表现出小的效率并且电极活性材料在电解质中扩散，因此当重复充电 / 放电循环时，电池具有容量容易降低的缺点。

[0006] 此外，作为使用有机化合物的电池，提出了使用导电聚合物作为电极材料的电池。该电池是利用电解质离子到达 / 离开导电聚合物的掺杂 / 去掺杂反应作为原理的电池。掺杂反应是指通过利用抗衡离子使通过导电聚合物的氧化或还原产生的带电自由基稳定的反应。专利文件 3 (美国专利 4,442,187) 公开了使用这样的导电聚合物作为阴极或阳极材料的电池。这种电池仅仅由小比重的元素如碳和氮组成，并被预期为高容量电池。然而，导电聚合物具有以下特性：通过氧化还原产生的带电自由基离域在宽的 π 电子共轭体系范围上，并且相互作用，从而导致静电排斥和自由基湮灭。这限制了产生的带电自由基，即，掺杂浓度，并且限制了电池的容量。例如，据报道使用聚苯胺作为阴极的电池具有不大于 50%

的掺杂率,并且使用聚乙炔的电池具有7%的掺杂率。尽管使用导电聚合物作为电极材料的电池在重量降低方面起着一定作用,但是没有提供具有大的能量密度的电池。

[0007] 作为使用有机化合物作为电池电极活性材料的电池,提出了利用自由基化合物的氧化还原反应的电池。例如,专利文件4(日本专利申请公开2002-151084)公开了作为活性材料的有机自由基化合物,如硝基氧(nitroxide)自由基化合物、芳基氧自由基化合物和具有特定氨基三嗪结构的聚合化合物,以及使用有机自由基化合物作为阴极或阳极的材料的电池。此外,专利文件5(日本专利申请公开2002-304996)公开了使用硝基氧化合物,特别是具有环状硝基氧结构的化合物作为电极活性材料的功率存储装置。在该文件中被用作电极活性材料的聚自由基化合物通过使2,2,6,6-四甲基哌啶甲基丙烯酸酯与作为聚合引发剂的偶氮二异丁腈反应和聚合,之后使用间-氯过苯甲酸氧化聚合物而合成。另一方面,专利文件6(日本专利申请公开2002-313344)还公开了使用作为聚自由基化合物的硝酰基自由基聚合物作为电极用粘结剂的电池。

[0008] 同时,电池的电极通常含有提高电子传导率的导电性赋予剂,该导电性赋予剂不同于非活性材料。提出了通过将活性材料和导电性赋予剂复合以有效地补偿活性材料的低电子传导率,从而提供具有高能量密度和高功率输出的电池。例如,专利文件7(日本专利申请公开2003-292309)公开了其中由锂离子磷酸盐组成的粒子的表面涂布有导电碳的复合物。

[0009] 另一方面,作为用于制备聚合物二次电池的电极的方法,公开了一种热压方法。专利文件8(日本专利申请公开2001-118570)公开了一种电极制备方法,其中将聚合物活性材料粉末和导电助剂粉末的混合粉末热压。

[0010] 专利文件9(日本专利申请公开2002-298850)公开了一种电池,其中含有自由基化合物的活性材料是由两种以上的组分组成的粒子。据论述用自由基化合物涂布导电材料的表面扩大了自由基化合物的表面积,并且可以提供高的功率输出密度。然而,使用自由基化合物涂布导电材料的情况不能提供足够的功率输出密度,因为外部没有形成导电材料的电子传导路径。专利文件9进一步论述即使粒子在电池工作中变形,用聚合物材料粘合自由基化合物和导电材料也保持了该粘合,并且提供优异的循环寿命。然而,出现了以下问题:用作粘结剂的聚合物材料缺乏电子传导性,从而导致电极电阻增加并且导致功率输出密度降低。

[0011] 专利文件1:美国专利4,833,048

[0012] 专利文件2:日本专利2715778

[0013] 专利文件3:美国专利4,442,187

[0014] 专利文件4:日本专利申请公开2002-151084

[0015] 专利文件5:日本专利申请公开2002-304996

[0016] 专利文件6:日本专利申请公开2002-313344

[0017] 专利文件7:日本专利申请公开2003-292309

[0018] 专利文件8:日本专利申请公开2001-118570

[0019] 专利文件9:日本专利申请公开2002-298850

发明内容

[0020] 本发明所要解决的问题

[0021] 如上所述,使用过渡金属氧化物作为阴极的锂离子电池在制造单位重量具有高能量密度并且能够提供高功率输出的电池方面存在困难。双电荷层电容器具有高的功率输出,但是具有低的单位重量的能量密度,以及容量提高的难题。此外,使用硫化合物或导电有机化合物作为电极活性材料的电池也不能提供具有高能量密度的电池。

[0022] 此外,利用有机自由基化合物的氧化还原反应的电池存在它们不能简单地制备的问题,因为电池的制造方法产生电极中的裂纹,以及存在以下问题:整体对充电/放电没有贡献,因为有机自由基聚合物的电子传导率低,因而降低了能量密度。因此,需要更简单和新的用于制备电极的方法。

[0023] 本发明的目的是提供:电极活性材料和导电性赋予剂的复合物,其具有高的容量密度并且可以产生大的电流;用于制备该复合物的方法;以及电池,其具有高的能量密度并且可以产生大的功率输出。

[0024] 解决问题的手段

[0025] 本发明是一种用于制备聚自由基化合物-导电材料的复合物的方法,所述方法包括以下步骤:在不低于聚自由基化合物的软化温度并且低于其分解温度的温度,加热并且混合聚自由基化合物和导电材料。

[0026] 此外,本发明是通过上述方法制备的聚自由基化合物-导电材料的复合物。

[0027] 此外,本发明是一种电池,所述电池至少包含作为组成元件的阴极、阳极和电解质,其中上述聚自由基化合物-导电材料的复合物被用于阴极和阳极中的至少一个。

[0028] 发明效果

[0029] 本发明可以提供:电极活性材料和导电性赋予剂的复合物,其具有高的容量密度并且可以产生大的电流;用于制备该复合物的方法;以及电池,其具有高的能量密度并且可以产生大的功率输出。

[0030] 附图简述

[0031] 图 1 是显示根据一个示例性实施方案的电池的组成部分的一个实例的示意图。

[0032] 符号说明

[0033] 1 SUS 外部封装件

[0034] 2 绝缘填料

[0035] 3 阳极集电极

[0036] 4 阳极

[0037] 5 隔板

[0038] 6 阴极

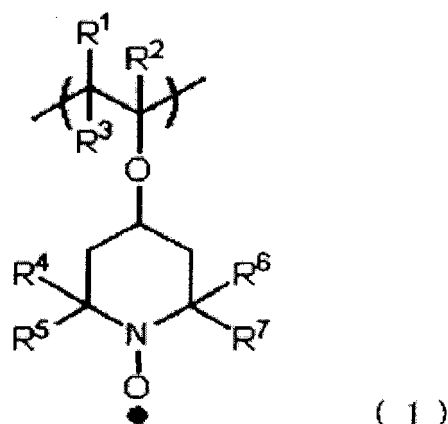
[0039] 7 阴极集电极

[0040] 实施本发明的最佳方式

[0041] 作为详尽研究的结果,本发明人已经发现,聚自由基化合物在低于其分解温度的温度下具有软化温度,并且利用该化合物软化的温度范围可以解决上述问题。即,根据一个示例性实施方案,通过在不低于聚自由基化合物的软化温度并且低于其分解温度的温度加热并且混合作为电极活性材料的聚自由基化合物和导电材料,从而制备聚自由基化合物和导电材料的复合物;并且通过使用该复合物来制备电极,可以提供具有高能量密度和大的

功率输出（更具体地，能够释放大电流）的新二次电池。特别是，使用具有由以下通式（1）表示的部分结构的聚自由基化合物作为电极活性材料，并且制造利用该位置的氧化还原的新电池，可以提供具有高能量密度并且可以产生大的功率输出的新电池：

[0042]



[0043] 式中 R^1 至 R^3 各自独立地为氢原子或甲基；并且 R^4 至 R^7 各自独立地为含 1 至 3 个碳原子的烷基。

[0044] 在一个示例性实施方案中，如果聚自由基化合物直接有助于在阴极或阳极的电极反应就足够了，并且被用作电极活性材料的电极不限于阴极和阳极中的一个。然而，考虑到能量密度，优选使用特别上具有由通式（1）表示的部分结构的聚自由基化合物作为阴极的电极活性材料。根据一个示例性实施方案的电池优选为这样的锂电池，特别是锂二次电池：阳极使用了金属锂或锂离子可以被插层至其中 / 从其中去插层的碳。

[0045] 一个示例性实施方案是提出的新电池，该电池使用电极活性材料和导电材料的复合物，所述电极活性材料含有具有软化温度的聚自由基化合物。因此，可以提供具有高能量密度并且可以产生大的功率输出的电池。因此，根据一个示例性实施方案，可以制造包含轻而安全的元件的电池，该元件不含作为电极活性材料的重金属；以及，可以获得具有高容量（单位重量）并且充电 / 放电循环稳定性优异并且还可以产生大的功率输出的电池。

[0046] 图 1 显示了根据一个示例性实施方案的电池的一个实例的构造。图 1 中所示的电池具有这样的构造：阴极 6 和被设置在阳极集电极 3 上的阳极 4 经由含有电解质的隔板相互面对地层叠，并且将阴极集电极 7 层叠在阴极 6 上。这些用阳极侧的 SUS 外部封装件 1 和阴极侧的 SUS 外部封装件 1 组装；在封装件之间，设置包含绝缘材料如塑料树脂的绝缘填料 2，以防止封装件之间的电接触。在使用固体电解质或者凝胶电解质作为电解质的情况下，可以采用其中将这种电解质代替隔板 5 置于电极之间的形式。

[0047] 一个这种构造的示例性实施方案将后述的聚自由基化合物和导电材料的复合物用于阳极 4 或阴极 6、或同时用于阳极 4 和阴极 6。

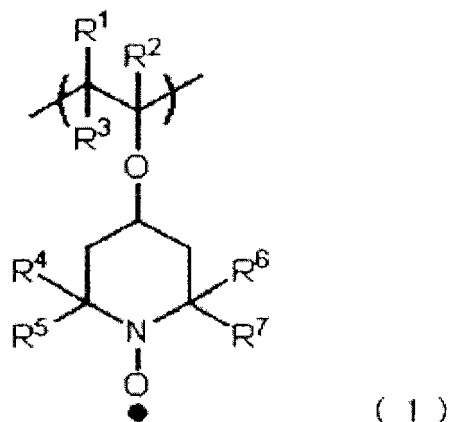
[0048] 根据一个示例性实施方案的电池优选为考虑到电池容量将上述复合物用于阴极的锂电池，特别是锂二次电池。

[0049] 电极活性材料

[0050] 一个示例性实施方案中的电极的电极活性材料是指直接有助于包括充电反应和放电反应的电极反应的材料，并且执行电池系统的主要功能。

[0051] 在一个示例性实施方案中,使用聚自由基化合物作为电极活性材料,但是特别优选使用的是具有由通式(1)表示的部分结构的聚自由基化合物:

[0052]



[0053] 其中 R¹ 至 R³ 各自独立地为氢原子或甲基;并且 R⁴ 至 R⁷ 各自独立地为含 1 至 3 个碳原子的烷基。

[0054] 在上述通式(1)中, R⁴ 至 R⁷ 优选各自独立地为甲基或乙基。

[0055] 在一个示例性实施方案的电池中的电极活性材料可以处于固着到电极上的状态,或可以处于溶解或者分散于电解质中的状态。本文中,在使用处于固着到电极上的状态的电极活性材料的情况下,为了抑制由于在电解溶液中的溶解所引起的容量降低,电极活性材料优选处于固态并且还优选不溶或者难溶于电解溶液中。本文中,电极活性材料可以溶胀,只要它不溶或难溶于电解溶液中即可。这是因为在其在电解溶液中的高溶解性的情况下,电极活性材料从电极到电解溶液中的溶解在一些情况下随着充电/放电循环而降低了容量。

[0056] 因此,具有由通式(1)表示的部分结构的聚自由基化合物的数均分子量优选不小于 500,更优选不小于 5,000,还更优选不小于 10,000,特别优选不小于 40,000,并且最优选不小于 70,000。这是因为数均分子量不小于 500 的聚自由基化合物可以难溶于电池的电解溶液中,此外,不小于 5,000 的聚自由基化合物几乎不溶于其中。其形状可以是直链、支链的和网状中的任一种。数均分子量的上限不受特别限制,但是为了方便合成,可以适当地使用数均分子量不大于 5,000,000、更优选不大于 1,000,000、还更优选不大于 200,000,并且特别优选不大于 100,000 的聚自由基化合物。此外,聚自由基化合物可以具有与交联剂交联的结构。这里,上述数均分子量被定义为通过使用二甲基甲酰胺(DMF)作为洗出液的 GPC 测量样品的 DMF 溶解部分而计算的值。

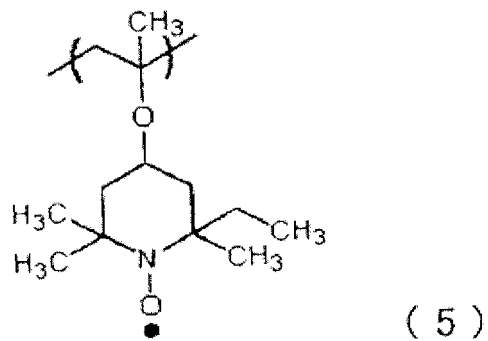
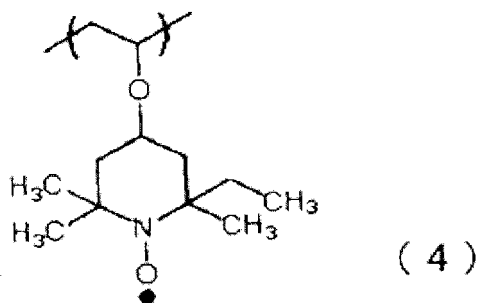
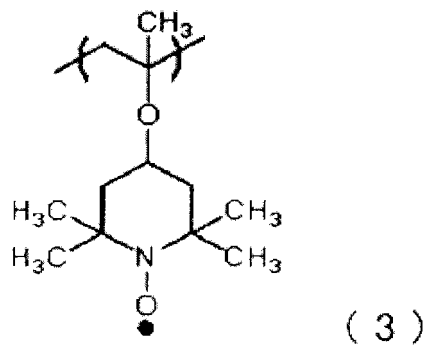
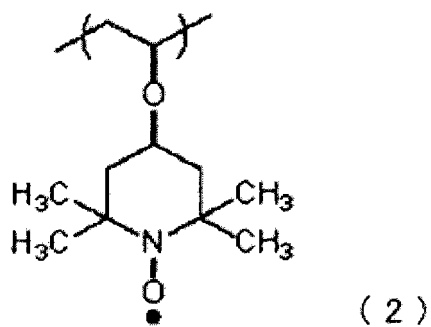
[0057] 具有由通式(1)表示的部分结构的聚自由基化合物具有优选不低于 80°C,并且更优选不低于 100°C 的软化温度(玻璃化转变温度),以便于电极制备方法,使用条件等。软化温度的上限不受特别限制,但软化温度优选不大于 200°C,更优选不大于 180°C,还更优选不大于 160°C,并且特别优选不大于 150°C,以便于用于制备聚自由基化合物和导电材料的复合物的方法。这里,软化温度被定义为在升温速率为 2°C/min 并且负荷为 100mN 的 TMA 中材料开始收缩的温度。

[0058] 所用的上述聚合物可以是仅具有作为重复单元结构的由通式(1)表示的部分结

构的均聚合物,或者可以是还具有作为重复单元结构的另一个部分结构的共聚物。为了便于合成,优选均聚合物。在共聚物的情况下,相对于聚合物化合物的总量,由通式(1)表示的部分结构优选为70至99摩尔%,并且更优选为80至95摩尔%。

[0059] 由通式(1)表示的部分结构的实例包括由下列式(2)至(5)表示的部分结构:

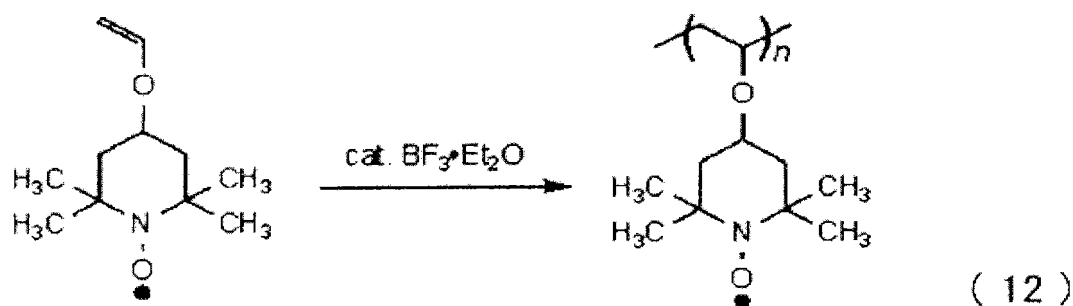
[0060]



[0061] 具有由上面所示式 (2) 表示的部分结构的聚自由基化合物例如经由在下面所示的合成方案 (12) 中显示的路线合成。即, 可以通过其中自由基取代的乙烯基醚化合物在阳

离子聚合催化剂的存在下阳离子聚合的方法进行合成。可以通过用例如三氟化硼二乙醚配合物作为阳离子聚合催化剂,使 2,2,6,6-四甲基哌啶-4-乙烯氧基-1-氧基聚合而合成聚自由基化合物。由上面所示的式(2)至(5)表示的化合物也可以通过类似的方法合成。

[0062]



[0063] 作为在聚合中使用的阳离子聚合催化剂,除上述以外,还可以使用在典型的阳离子聚合中使用的催化剂,但是优选使用路易斯酸。质子酸可以被用作阳离子聚合催化剂,但是在这种情况下,聚合优选在它们不导致与含自由基的单体的副反应的条件下进行。氯化铝、四氯化锡、氯化铁等可以被用作路易斯酸。此外,催化剂等可以使用这样的:过渡金属化合物和典型金属的有机金属化合物的组合,所述过渡金属化合物例如是四氯化锡、四氯化钛、三氯化钛、四氯化钒和三氯化钒,所述典型金属的有机金属化合物例如是三乙基铝、二氯化乙基铝、六氟硼酸三乙基氧鎓。在这种情况下,可以通过适当变化的合成方案、所用原料、反应条件等以及与熟知的合成技术的组合来合成目标聚自由基化合物。聚合优选在有机溶剂中进行。此外,考虑到单体的溶解性,它在卤化有机溶剂中进行。优选使用的卤化有机溶剂是二氯甲烷或氯仿。

[0064] 这里,在上述聚自由基化合物的合成中使用的乙烯基醚单体可以使用下列方法合成。例如,如“W. Reppe 等, *Annalen der Chemie*, 第 601 卷, 第 81-111 页 (1956)” 中所述,乙烯基醚单体可以通过使乙炔和相应的醇在催化量的氢氧化钾和氢氧化钠的存在下,在压力(约 20 至 50 大气压)和高温(180 至 200°C)下反应而合成。如“Warren H. 等, *Journal of the American Chemical Society*, 第 79 卷, 第 2828-2833 页 (1957)” 中所述,乙烯基醚单体可以通过在作为催化剂的乙酸汞的存在下将相应的醇和烷基乙烯基醚加热并且回流而合成。此外,如“Y. Ishii 等, *Journal of the American Chemical Society*, 第 124 卷, 第 1590-1591 页 (2002)” 和日本专利公开 2003-73321 中所述,乙烯基醚单体还可以通过作为催化剂的铯的存在下将相应的醇和乙酸乙烯酯加热并且回流而合成。

[0065] 聚自由基化合物可以单独或者以两种以上组合使用。此外,它们可以与另一种电极活性材料的组合形式使用。

[0066] 在将具有由通式(1)表示的部分结构的聚自由基化合物用于阴极的情况下,作为另一种电极活性材料,可以组合金属氧化物、二硫化合物(disulfide compound)、另一种稳定的自由基化合物、导电聚合物等。这里,金属氧化物的实例包括锰酸锂或具有尖晶石结构的锰酸锂,如 LiMnO_2 和 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 2$)、 MnO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和 $\text{Li}_y\text{V}_2\text{O}_5$ ($0 < y < 2$)、 LiFePO_4 , 即橄榄石材料,以及 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiCr}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 LiCoMnO_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 和 $\text{LiN}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-z}\text{Ti}_z\text{O}_4$ ($0 < z < 1.5$), 它们各自都是通过用另一种过渡金属取代尖晶石结构中的一部分 Mn 而得到的各种材料。

二硫化合物的实例包括乙二硫醇、2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑和 S-三嗪-2,4,6-三硫醇。其它稳定的自由基化合物的实例包括聚(甲基丙烯酸 2,2,6,6-四甲基哌啶氧基(piperidinoxyl)-4-基酯)。导电聚合物的实例包括聚乙炔、聚亚苯基、聚苯胺和聚吡咯。聚自由基化合物优选特别与这些其它电极活性材料中的锰酸锂或 LiCoO_2 组合使用。在一个示例性实施方案中,其它电极活性材料可以单独或者以两种以上的组合使用。

[0067] 在将具有由通式(1)表示的部分结构的聚自由基化合物用于阳极的情况下,作为另一种电极活性材料,可以使用石墨、无定形碳、金属锂、锂合金、吸留锂离子的碳、钠金属、导电聚合物等。可以使用另一种稳定的自由基化合物。其它稳定的自由基化合物的实例包括聚(甲基丙烯酸 2,2,6,6-四甲基哌啶氧基 4-基酯)。它们的形状不受特别限制;例如,金属锂的形状不限于薄膜状,并且可以是松散状(bulky)、捣实的粉末状、纤维状、片状等。聚自由基化合物优选特别与这些其它电极活性材料中的金属锂或石墨组合使用。其它电极活性材料可以单独或者以两种以上的组合使用。

[0068] 在将具有由通式(1)表示的部分结构的聚自由基化合物仅用于电极之一的情况下,作为用于另一个电极的电极活性材料,可以使用上述其它电极活性材料。

[0069] 导电性赋予剂(辅助电传导材料),以及离子传导辅助材料

[0070] 在使用聚自由基化合物形成电极的情况下,为了降低阻抗并且提高能量密度和功率输出特性,使用作为导电性赋予剂(辅助电传导材料)的导电材料或离子传导辅助材料。在这些材料之中,作为辅助电传导材料的导电材料的实例包括碳质微粒,如石墨、炭黑和乙炔黑,以及碳纤维如气相生长的碳纤维(VGCF)和碳纳米管的碳材料;导电聚合物如聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚乙炔和聚烯炔(polyacene);金属氧化物如 Sn、Ti、In 等的氧化物的微粉;以及金属粉末,如 Au、Ag、Pt 和 Al。作为离子传导辅助材料的导电材料的实例包括聚合物凝胶电解质和聚合物固体电解质。首先,优选混合碳纤维。具有碳纤维的混合物提高电极的拉伸强度,并且减少电极中的裂纹和剥离。更优选混合气相法生长的碳纤维。所述材料可以单独或以两种以上的混合物的形式使用。在电极中的这些材料的比率优选 10 至 80 重量%。

[0071] 聚自由基化合物-导电材料的复合物的制备方法

[0072] 形成复合物以使聚自由基化合物和作为导电性赋予剂的导电材料的接触良好和稳定。复合物可以通过以下方法提供:将被球磨机或研钵粉碎成粉末的聚自由基化合物与导电性赋予剂混合,并且在不低于聚自由基化合物软化温度的温度加热混合物。在不低于聚自由基化合物软化温度的温度加热产生聚自由基化合物的表面的粘附性并允许导电性赋予剂粘附于其上。然而,因为聚自由基化合物被用作电极活性材料,因此将加热温度设定在低于聚自由基化合物分解温度的温度。这里,分解温度被定义为通过升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的 DSC 的高于软化温度并且开始生热的温度。

[0073] 关于在上述加热和混合之前的聚自由基化合物粒径,平均粒径优选为不大于 $100\ \mu\text{m}$,更优选为不大于 $50\ \mu\text{m}$,还更优选为不大于 $15\ \mu\text{m}$,以提供接触面积增加的更有利的复合物。其下限优选不小于 $0.02\ \mu\text{m}$,更优选不小于 $0.1\ \mu\text{m}$ 。在聚自由基化合物粉末的平均粒径太大的情况下,因为在附着于聚自由基化合物的表面和中心的导电性赋予剂之间的距离拉长并且难于有效地进行充电/放电,因此在一些情况下电池能量密度降低。相反,在聚自由基化合物粉末的平均粒径太小的情况下,在制备电极的过程中导电性赋予剂难于

固着于电极表面上,从而在一些情况下导致诸如容量降低和自放电的问题。这里,聚自由基化合物的平均粒径被定义为使用由 Shimadzu Corp 制造的粒度分布分析仪 SALD-2200(商品名)通过干燥式测量而得到的值。

[0074] 下面显示制造方法的详情。在常温下搅拌被投入到烧瓶中的聚自由基化合物粒子和导电性赋予剂。然后,在搅拌下将烧瓶加热至不低于聚自由基配合物的软化温度的温度。此时的加热可以使用油浴或覆套式电阻加热器进行,但是不限于这些。此时,在烧瓶中的气体优选被惰性气体如氩替换。然后,在一定时间和一定温度加热之后,将体系冷却至室温,以获得聚自由基化合物和导电性赋予剂的复合物。此时,可以获得复合物,只要加热温度不低于软化温度,并且不高于分解温度即可,但是温度更优选不低于软化温度 +5℃ 并且低于分解温度。这是因为近软化温度引起聚自由基化合物的软化不足,并且在一些情况下导电性赋予剂几乎不进入聚自由基内部。加热时间优选不多于 3 小时,更优选不多于 1 小时。多于 3 小时的加热时间导致聚自由基化合物劣化并且电池功能下降的风险。

[0075] 然后,向复合物中,可以加入不同于聚自由基化合物的粒子作为用于电池的活性材料。导电性赋予剂可以单独或以两种以上的组合使用。

[0076] 在制备复合物中,除上述玻璃器皿以外,还可以使用捏合机如双螺杆捏合机。

[0077] 粘结剂

[0078] 粘结剂可以用于改善电池的组成材料之间的粘合。粘结剂的实例包括树脂粘结剂如聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏二氟乙烯-四氟乙烯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚橡胶、聚丙烯、聚乙烯、聚酰亚胺和各种聚氨酯。粘结剂可以单独或以两种以上的混合物使用。在电极中的粘结剂比率优选 5 至 30 重量%。

[0079] 催化剂

[0080] 有助于氧化还原反应的催化剂可以用于平稳地进行电极反应。催化剂的实例包括导电聚合物如聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚乙炔和聚烯烃;碱性化合物如吡啶衍生物、吡咯烷酮衍生物、苯并咪唑衍生物、苯并噻唑衍生物和吡啶衍生物;以及金属离子配合物。催化剂可以单独或以两种以上的混合物形式使用。在电极中的催化剂的比率优选不大于 10 重量%。

[0081] 集电极和隔板

[0082] 作为阳极集电极和阴极集电极,可以使用具有箔、金属平板或网的形状并且由镍、铝、铜、金、银、铝合金、不锈钢、碳等构成的集电极。集电极可以被制备成具有催化作用,并且与电极活性材料化学结合。

[0083] 另一方面,可以使用隔板如由聚乙烯、聚丙烯等组成的多孔膜或无纺布,以使得阴极和阳极不接触。

[0084] 电解质

[0085] 电解质在阴极和阳极之间传输带电载流子,并且在 20℃ 通常具有 10^{-5} 至 10^{-1} S/cm 的离子传导率。作为电解质,可以使用例如电解质盐溶解于溶剂中的电解溶液。可用的电解质盐的实例包括 Li 盐,如 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 和 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3\text{C}$ 。电解质盐可以单独或者以两种以上的混合物使用。可用的溶剂的实例包括有机溶剂,如碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、 γ -丁内酯、四氢呋喃、二噁烷、环丁砜、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺和 N-甲基-2-吡

咯烷酮。溶剂可以单独或者以两种以上的混合物使用。

[0086] 此外,作为电解质,可以使用固体电解质。用于固体电解质的聚合物化合物的实例包括偏二氟乙烯聚合物,如聚偏二氟乙烯、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏二氟乙烯-乙烯共聚物、偏二氟乙烯-一氟乙烯共聚物、偏二氟乙烯-三氟乙烯共聚物、偏二氟乙烯-四氟乙烯共聚物以及偏二氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物;丙烯腈聚合物,如丙烯腈-甲基丙烯酸甲酯共聚物、丙烯腈-丙烯酸甲酯共聚物、丙烯腈-甲基丙烯酸乙酯共聚物、丙烯腈-丙烯酸乙酯共聚物、丙烯腈-甲基丙烯酸共聚物、丙烯腈-丙烯酸共聚物以及丙烯腈-乙酸乙烯酯共聚物;以及聚氧乙烯、环氧乙烷-环氧丙烷共聚物及其丙烯酸酯和其甲基丙烯酸酯的聚合物。可以使用被制备成包含电解溶液并且被凝胶化的聚合物化合物,或者可以将仅仅被制备成包含电解质盐的聚合物化合物照原样使用。

[0087] 此外,作为电解质,可以使用离子液体。离子液体的实例包括由1-乙基-3-甲基咪唑鎓(EMI)阳离子和双(三氟甲基磺酰)亚胺(TFSI)阴离子组成的EMI-TFSI,以及由N,N-二甲基-N-甲基-N-(2-甲氧基乙基)铵(DEME)阳离子和TFSI阴离子组成的DEME-TFSI,但是不限于这些,并且可以使用在锂离子二次电池中使用的离子液体。

[0088] 电池形状

[0089] 电池的形状不受特别限制。电池形状的实例包括其中将电极层压体或电极卷绕体密封在金属外壳、树脂外壳、由金属箔如铝箔和合成树脂膜的组成的层压体膜等中的那些,并且被制备成圆柱形、矩形、硬币或片形状;但是示例性实施方案不限于这些。

[0090] 电池制造方法

[0091] 电池的制造方法不受特别限制,并且可以使用取决于材料而适当选择的方法。例如,存在以下方法:其中电极活性材料-导电性赋予剂复合物、另外的导电性赋予剂等与分散剂一起添加,被制备成浆液,并且被涂敷到电极集电极上;通过加热涂敷的浆液或者在常温下使分散剂蒸发,以制备电极;此外,将电极和对电极被形成插入隔板、被层压或卷绕并且密封在外部封装件中;以及将所得物用电解溶液浸渍并且密封。制备浆液的分散剂的实例包括水;醚溶剂如四氢呋喃、二乙基醚和乙二醇二甲基醚;胺溶剂如N,N-二甲基甲酰胺和N-甲基吡咯烷酮;芳族烃溶剂如苯、甲苯和二甲苯;脂族烃溶剂如己烷和庚烷;卤代烃溶剂如氯仿、二氯甲烷、二氯乙烷、三氯乙烷和四氯化碳;烷基酮溶剂如丙酮和甲基乙基酮;醇溶剂如甲醇、乙醇和异丙醇;以及二甲亚砜。作为电极的制备方法,还存在其中将电极活性材料-导电性赋予剂复合物、粘结剂等在于状态捏合,之后,将混合物制备成薄膜并层压在电极集电极上的方法。

[0092] 在一个示例性实施方案中,其它制备条件,包括从电极引出引线以及制造外部封装件,不受限制。

实施例

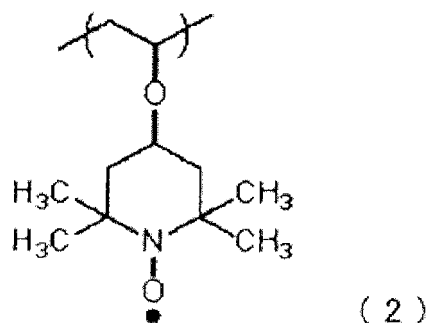
[0093] 以下,将通过制备实施例和实施例,具体地描述一个示例性实施方案的细节,但是示例性实施方案的范围不限于这些实施例。

[0094] (制备实施例1)

[0095] 使用具有由下面所示式(2)表示的部分结构的聚自由基化合物(PTVE)的聚自由基化合物-导电性赋予剂复合物通过下面所述的制备方案制备。聚自由基化合物(PTVE)

是仅具有有下面所示式 (2) 表示的部分结构的均聚合物, 并且具有 80,000 的数均分子量。聚自由基化合物 (PTVE) 具有 110°C 的软化温度和 150°C 的分解温度。

[0096]



[0097] 用自动玛瑙研钵将聚自由基化合物 (PTVE) 粉碎 24 小时。然后, 使用筛目尺寸为 50 μm 的 SUS 筛将粒子分级以除去具有大的粒子直径的 PTVE。在通过分级调节粒径之后的 PTVE 的平均粒径为 21.8 μm 。然后, 将 7g 粒径调节之后的 PTVE 和 2.5g 气相法生长的碳纤维 (VGCF) 在氩气氛下添加至 200mL 三口圆底烧瓶中, 并且均匀地搅拌。然后, 在油浴中, 将混合物在搅拌下于 135°C 加热。将混合物加热并且搅拌 1 小时, 之后冷却至室温, 从而获得重量比为 PTVE : VGCF = 70 : 25 的聚自由基化合物 - 导电性赋予剂复合物 (a)。通过电子显微镜观察所得复合物 (a), 证实形成其中 VGCF 附着到 PTVE 粒子表面上并且其一部分渗透到 PTVE 的内部的复合物。

[0098] (制备实施例 2)

[0099] 使用具有由式 (2) 表示的部分结构的聚自由基化合物 (PTVE, 与制备实施例 1 中所用相同) 的聚自由基化合物 - 导电性赋予剂复合物通过下述制备方案制备。

[0100] 用自动玛瑙研钵将聚自由基化合物 (PTVE) 粉碎 24 小时。然后, 使用筛目尺寸为 30 μm 的 SUS 筛将粒子分级以除去具有大的粒子直径的 PTVE。在通过分级调节粒径之后的 PTVE 的平均粒径为 14.4 μm 。然后, 将 7g 粒径调节之后的 PTVE 和 2.5g 气相法生长的碳纤维 (VGCF) 在氩气氛下添加至 200mL 三口圆底烧瓶中, 并且均匀地搅拌。然后, 在油浴中, 将混合物搅拌下于 135°C 加热。将混合物加热并且搅拌 1 小时, 之后冷却至室温, 从而获得重量比为 PTVE : VGCF = 70 : 25 的聚自由基化合物 - 导电性赋予剂复合物 (b)。通过电子显微镜观察所得复合物 (b), 证实形成其中 VGCF 附着到 PTVE 粒子表面上并且其一部分渗透到 PTVE 的内部的复合物。

[0101] (制备实施例 3)

[0102] 使用具有由式 (2) 表示的部分结构的聚自由基化合物 (PTVE, 与制备实施例 1 中所用相同) 的聚自由基化合物 - 导电性赋予剂复合物通过下述制备方案制备。

[0103] 用自动玛瑙研钵将聚自由基化合物 (PTVE) 粉碎 24 小时。然后, 使用筛目尺寸为 50 μm 的 SUS 筛将粒子分级以除去具有大的粒子直径的 PTVE。在通过分级调节粒径之后的 PTVE 的平均粒径为 21.8 μm 。然后, 将 7g 粒径调节之后的 PTVE 和 2.5g 气相法生长的碳纤维 (VGCF) 在氩气氛下添加至 200mL 三口圆底烧瓶中, 并且均匀地搅拌。然后, 在油浴中, 混合物在搅拌下于 135°C 加热。将混合物加热并且搅拌 10min, 之后在液氮中猝灭, 从而获得重量比为 PTVE : VGCF = 70 : 25 的聚自由基化合物 - 导电性赋予剂复合物 (c)。通过电子显微镜观察所得复合物 (c), 证实形成其中 VGCF 附着到 PTVE 粒子表面上并且其一部分渗

透到 PTVE 的内部的复合物。

[0104] (制备实施例 4)

[0105] 使用具有由式 (2) 表示的部分结构的聚自由基化合物 (PTVE, 与制备实施例 1 中所用相同) 的聚自由基化合物 - 导电性赋予剂复合物通过下述制备方案制备。

[0106] 用自动玛瑙研钵将聚自由基化合物 (PTVE) 粉碎 24 小时。在粉碎之后的 PTVE 的平均粒径为 $24.1 \mu\text{m}$ 。然后, 将 14g PTVE 和 5g 气相法生长的碳纤维 (VGCF) 添加到双螺杆捏合挤出机中并且在 135°C 捏合。然后, 使用玛瑙研钵粉碎由捏合挤出机得到的复合物。然后, 使用筛目尺寸为 $50 \mu\text{m}$ 的 SUS 筛将粒子分级以除去具有大的粒子直径的 PTVE, 从而获得重量比为 PTVE : VGCF = 70 : 25 的聚自由基化合物 - 导电性赋予剂复合物 (d)。通过电子显微镜观察所得复合物 (d), 证实形成其中 VGCF 附着到 PTVE 粒子表面上并且其一部分渗透透到 PTVE 的内部的复合物。

[0107] (实施例 1)

[0108] 称量 40g 纯水在小的均化器容器中; 并且将 400mg 羧甲基纤维素 (CMC) 加入其中, 搅拌 30min, 并且完全溶解于其中。然后, 将 100mg 聚四氟乙烯 (PTFE) 加入其中, 另外搅拌 30min 并且完全分散于其中。将 9.5g 制备实施例 1 中制备的聚自由基化合物 - 导电性赋予剂复合物 (a) (PTVE/VGCF 重量比 = 7 : 2.5) 加入其中, 并且搅拌 30min 直至整个变得均匀, 从而获得浆液。将所得浆液涂敷在铝箔上, 并且在 50°C 干燥以制备阴极。阴极层具有 $100 \mu\text{m}$ 的厚度。所制备电极没有观察到剥离、裂纹等, 并且具有均匀的表面。将所制备的电极冲压成直径为 12mm 的圆, 从而形成硬币型电池用电极。电极的重量为 9.1mg。

[0109] 然后, 将所得电极浸渍在电解溶液中, 并且在电极的孔隙中浸渍有电解溶液。所用电解溶液是含有 1.0mol/L 的 LiBETI ($\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$) 电解质盐的碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯 (体积比 = 3 : 7) 的混合溶液。浸渍有电解溶液的电极被放置到阴极集电极 (铝箔) 上; 以及, 将浸渍有同样的电解溶液的聚丙烯多孔膜隔板层压在其上面。此外, 将在该铜箔一个表面上附着有作为阳极的锂金属箔的铜箔层压在上面; 以及, 将相应的铝外部封装件 (由 Hohsen 制备) 在绝缘填料被设置在周边的状态下被层压在阴极侧和阳极侧。通过压紧机按压所得层压体, 从而制备使用聚自由基化合物配合物 - 导电性赋予剂复合物作为阴极活性材料并且使用石墨作为阳极活性材料的密封硬币型电池。

[0110] (充电 / 放电测试)

[0111] 以 0.1mA 的恒定电流对硬币型电池充电, 直至电压达到 4.0V; 测量电池在随后以 0.1mA 的恒定电流放电直至电压达到 3.0V 时的放电容量。此时的放电容量被确定为按单位重量阴极活性材料标准化 (normalized) 的值。此外, 充电 / 放电重复 50 次, 并且相对于第一次放电容量测量在 50 次循环后的放电容量。独立地, 以 0.1mA 的恒定电流对电池充电直至电压达到 4.0V; 以及以相对于在以 0.1mA 放电的情况下的放电容量的比率的形式, 测量在随后电池以 1mA 的恒定电流放电直至电压达到 3.0V 时的放电容量。所得结果显示在下表 1 中。

[0112] (实施例 2)

[0113] 通过与实施例 1 中相同的方法制备硬币型电池, 不同之处在于使用在制备实施例 2 中制备的聚自由基化合物 - 导电性赋予剂复合物 (b) 代替聚自由基化合物 - 导电性赋予剂复合物 (a)。所制备电极没有观察到剥离和裂纹, 并且具有均匀的表面。硬币型电池的阴

极的重量为 10.1mg。之后如实施例 1 中进行的充电 / 放电测试的结果显示在表 1 中。

[0114] (实施例 3)

[0115] 通过与实施例 1 中相同的方法制备硬币型电池,不同之处在于使用在制备实施例 3 中制备的聚自由基化合物 - 导电性赋予剂复合物 (c) 代替聚自由基化合物 - 导电性赋予剂复合物 (a)。所制备电极没有观察到剥离和裂纹,并且具有均匀的表面。硬币型电池的阴极的重量为 9.5mg。之后如实施例 1 中进行的充电 / 放电测试的结果显示在表 1 中。

[0116] (实施例 4)

[0117] 通过与实施例 1 中相同的方法制备硬币型电池,不同之处在于使用在制备实施例 3 中制备的聚自由基化合物 - 导电性赋予剂复合物 (d) 代替聚自由基化合物 - 导电性赋予剂复合物 (a)。所制备电极没有观察到剥离和裂纹,并且具有均匀的表面。硬币型电池的阴极的重量为 9.5mg。之后如实施例 1 中进行的充电 / 放电测试的结果显示在表 1 中。

[0118] (比较例 1)

[0119] 称量 40g 纯水在小的均化器容器中;并且将 400mg 羧甲基纤维素 (CMC) 加入其中,搅拌 30min,并且完全溶解于其中。然后,将 100mg 聚四氟乙烯 (PTFE) 加入其中,另外搅拌 30min 并且完全分散于其中。然后,将 2.5g VGCF 加入其中,搅拌 1 小时并且完全分散于其中。此外,将 7g 具有由式 (2) 表示的部分结构的聚自由基化合物 (PTVE, 与制备实施例 1 中所用相同) 加入其中,并且搅拌 30min 直至整个变得均匀,从而获得浆液。除了使用这种浆液以外,通过与实施例 1 中相同的方法制备硬币型电池。所制备电极没有观察到剥离和裂纹,并且具有均匀的表面。硬币型电池的阴极的重量为 8.8mg。之后如实施例 1 中进行的充电 / 放电测试的结果显示在表 1 中。

[0120] (比较例 2)

[0121] 用自动玛瑙研钵将具有由式 (2) 表示的部分结构的聚自由基化合物 (PTVE, 与制备实施例 1 中所用相同) 粉碎 24 小时。然后,使用筛目尺寸为 50 μm 的 SUS 筛将粒子分级以除去具有大的粒子直径的 PTVE。在通过分级调节粒径之后的 PTVE 的平均粒径为 21.8 μm 。然后,将 7g 粒径调节之后的 PTVE 和 2.5g 气相法生长的碳纤维 (VGCF) 均匀地搅拌以获得聚自由基化合物 - 导电性赋予剂混合物 (e)。

[0122] 除了使用聚自由基化合物 - 导电性赋予剂混合物 (e) 代替聚自由基化合物 - 导电性赋予剂复合物 (a) 之外,通过与实施例 1 中相同的方法制备硬币型电池。所制备的电极没有观察到剥离和裂纹,并且具有均匀的表面。硬币型电池的阴极的重量为 9.1mg。之后如实施例 1 中进行的充电 / 放电测试的结果显示在表 1 中。

[0123] (比较例 3)

[0124] 通过与制备实施例 1 中相同的方法获得聚自由基化合物 - 导电性赋予剂复合物 (f),不同之处在于将加热温度从 135 $^{\circ}\text{C}$ 改变至 180 $^{\circ}\text{C}$ 。通过电子显微镜观察所得复合物 (f),证实形成其中 VGCF 附着到 PTVE 粒子表面上并且其一部分渗透到 PTVE 的内部的复合物。

[0125] 通过与实施例 1 中相同的方法制备硬币型电池,不同之处在于使用聚自由基化合物 - 导电性赋予剂复合物 (f) 代替聚自由基化合物 - 导电性赋予剂复合物 (a)。所制备的电极没有观察到剥离和裂纹,并且具有均匀的表面。硬币型电池的阴极的重量为 8.4mg。之后如实施例 1 中进行的充电 / 放电测试的结果显示在表 1 中。

[0126] 表 1

[0127]

	第一次放电容量 [mAh/g]	在 50 次循环之 后的放电容量 / 第 一次放电容量 [%]	在 1mA 下的放 电容量 / 在 0.1mA 下的 放电容量 [%]
实施例 1	117	95	95
实施例 2	115	96	90
实施例 3	109	87	93
实施例 4	120	94	96
比较例 1	90	60	81
比较例 2	91	56	76
比较例 3	9	-	0

[0128] 与在比较例 1 至 3 中制造的电池相比, 实施例 1 至 4 中制造的电池的第一次放电容量被提高, 由循环引起的容量下降被抑制, 并且在更大电流下的放电特性被改善。即, 证实在预定温度加热并且混合导电性赋予剂和聚自由基化合物以制备复合物提高了能量密度和功率输出密度, 并且由于活性材料利用的效率和稳定性的提高而提高了循环稳定性。

[0129] 与比较例 2 相比, 在实施例 1 中所示的电池的第一次放电容量被提高。即, 证实将聚自由基化合物和导电性赋予剂加热并且混合以制备复合物与将它们物理混合相比, 在能量密度方面得到了更多提高。

[0130] 与比较例 3 相比, 在实施例 1 中所示的电池的所有特性都被改善。如果形成复合物的工艺温度与比较例 3 一样高, 则聚自由基化合物劣化, 从而提供不充电和放电的电池。因此, 这表明加热温度的重要性。

[0131] 与实施例 2 相比, 实施例 1 中所示的电池在大电流下的放电特性被提高。这被认为是因为在加热和混合之前形成小粒径的聚合基化合物提高了与导电性赋予剂的接触面积。

[0132] 本申请要求基于 2007 年 1 月 25 日提交的日本专利申请 2007-014997 的优先权, 该日本专利申请 2007-014997 的全部内容都通过引用结合在此。

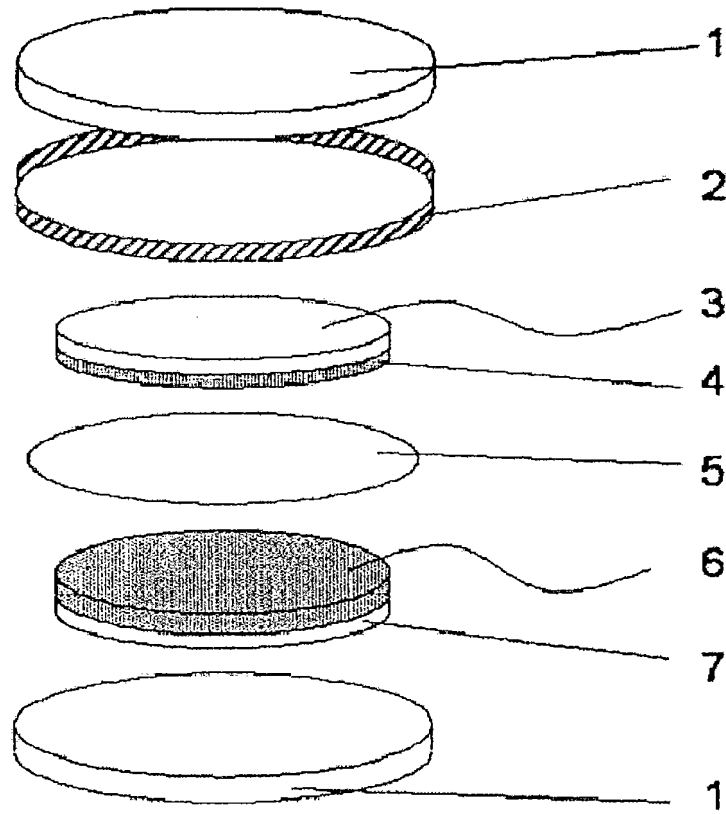


图 1