



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101682025 B

(45) 授权公告日 2016. 05. 18

(21) 申请号 200880010027. 1

(22) 申请日 2008. 03. 28

(30) 优先权数据

086436/2007 2007. 03. 29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2009. 09. 25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2008/056169 2008. 03. 28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02008/123444 JA 2008. 10. 16

(73) 专利权人 三菱麻铁里亚尔株式会社

地址 日本东京都

专利权人 日本电材化成股份有限公司

(72) 发明人 厚木勉 今井浩之 坂谷修

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 熊玉兰 李平英

(51) Int. Cl.

H01M 4/04(2006. 01)

H01M 4/02(2006. 01)

H01M 4/36(2006. 01)

H01M 4/50(2010. 01)

H01M 4/52(2010. 01)

H01M 4/58(2010. 01)

H01M 4/62(2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2006019148 A1, 2006. 02. 23,

WO 2006019148 A1, 2006. 02. 23,

CN 1784516 A, 2006. 06. 07,

审查员 赵中琴

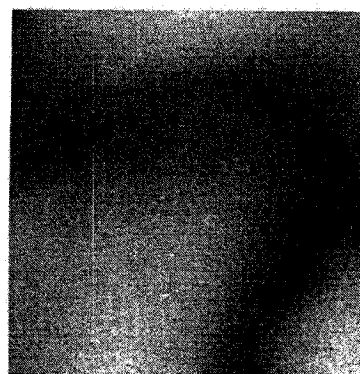
权利要求书1页 说明书8页 附图5页

(54) 发明名称

正极形成材料、其材料和制造方法及锂离子二次电池

(57) 摘要

本发明涉及正极形成材料、其材料和制造方法及锂离子二次电池用于形成电池正极的正极形成材料,其特征在于,包含正极活性物质的粒子、网格状附着在上述正极活性物质的粒子表面的微细碳纤维。优选正极活性物质是平均粒径 $0.03\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ 的微粒,微细碳纤维为平均纤维径 $1\text{nm}\sim 100\text{nm}$ 及长宽比5以上的纳米碳纤维,上述纳米碳纤维的表面进行氧化处理。包含粘结材,相对于正极活性物质100质量份,微细碳纤维的含量为0.5~15质量份,粘结剂的含量为0.5~10质量份。



1. 一种正极形成材料,是用于形成电池的正极的材料,其特征在于,包含正极活性物质的粒子和网格状地附着在这些正极活性物质的粒子表面的微细碳纤维,其中,上述正极活性物质是平均粒径为 $0.05\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 的微粒,上述微细碳纤维为平均纤维径 $5\text{nm}\sim 50\text{nm}$ 及长宽比10以上的纳米碳纤维,这些纳米碳纤维的表面被含硫强酸和氧化剂进行了氧化处理,

上述纳米碳纤维的纤维粉末的固结体的体积电阻值为 $1.0\ \Omega\ \text{cm}$ 以下、X射线衍射测定得到的石墨层的[002]面的层压间隔为 0.35nm 以下,

其中相对于上述正极活性物质100质量份,上述微细碳纤维的含量为4~15质量份。

2. 权利要求1所述的正极形成材料,其中,包含粘结材料,相对于上述正极活性物质100质量份,上述粘结剂的含量为0.5~10质量份。

3. 权利要求1所述的正极形成材料,其中,还含有比上述正极活性物质微细的碳粉末,其中,上述碳粉末的含量相对于上述正极活性物质100质量份为0.5~5质量份。

4. 权利要求1所述的正极形成材料,其中,用于形成锂电池的正极,上述正极活性物质是含锂过渡金属氧化物。

5. 权利要求4所述的正极形成材料,其中,上述正极活性物质的含锂过渡金属氧化物为从 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnCoO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnCrO_4 、 LiNiVO_4 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 LiMnCrO_4 、 LiCoVO_4 、 LiFePO_4 、及将各个上述组成的一部分用其他选自Mn、Mg、Ni、Co、Cu、Zn、Ge的1种或2种以上金属元素置换得到的非化学计量化合物构成的组中选出的至少1种。

6. 一种正极形成材料用浆料的制造方法,其中在微细碳纤维的酸性悬浊液中添加氧化剂,进行氧化处理,将微细碳纤维的表面亲水化后,将该微细碳纤维过滤分离进行回收,将该微细碳纤维与由极性溶剂构成的分散介质混合,将所述微细碳纤维分散在所述分散介质中,在所得到的分散液中加入粘结剂和正极活性物质,制造正极形成材料用浆料,其中上述微细碳纤维为平均纤维径 $5\text{nm}\sim 50\text{nm}$ 及长宽比10以上的纳米碳纤维,在所述氧化处理中,在微细碳纤维中添加含硫强酸,加入硝酸,在加热下进行搅拌,

上述纳米碳纤维的纤维粉末的固结体的体积电阻值为 $1.0\ \Omega\ \text{cm}$ 以下、X射线衍射测定得到的石墨层的[002]面的层压间隔为 0.35nm 以下,

其中相对于上述正极活性物质100质量份,上述微细碳纤维的含量为4~15质量份。

7. 权利要求6所述的制造方法,其中,与上述微细碳纤维一同或在微细碳纤维的添加前后,加入比正极活性物质微细的碳粉末。

8. 一种正极形成材料用浆料,它是通过权利要求6记载的方法制造的,其中包含将表面进行了氧化处理而亲水化的微细碳纤维分散在从N-甲基吡咯烷酮、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺和水中选出的一种以上分散介质中而构成的分散液、粘结剂和所述正极活性物质,所述微细碳纤维用于在正极活性物质的粒子表面形成网格状被覆,所述微细碳纤维的表面被含硫强酸和氧化剂进行氧化处理,其中相对于上述正极活性物质100质量份,上述微细碳纤维的含量为4~15质量份。

9. 一种锂离子二次电池的正极,在铝集电体上涂布并干燥权利要求8的正极形成材料用浆料而形成。

10. 一种锂离子二次电池,包含权利要求9的正极、负极、隔开上述正极和上述负极的隔板以及接触上述正极及上述负极的电解液。

正极形成材料、其材料和制造方法及锂离子二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及能够抑制电池的能量密度降低、提高输出特性的正极形成材料、该材料及其制造方法、及锂离子二次电池。本申请主张基于2007年3月29日在日本申请的特愿2007-086436号的优先权,将其内容引用于此。

背景技术

[0002] 近年,随着移动电话或笔记本电脑等便携式电子机器的发展、电动汽车的实用化等,要求小型轻质且高电容的二次电池。目前,作为满足上述要求的高电容二次电池,使用 LiCoO_2 等含锂过渡金属氧化物作为正极材料、使用碳系材料作为负极活性物质的锂离子二次电池已经商品化。上述锂离子二次电池的能量密度高、且实现了小型、轻质化,因此作为便携式电子机器的电源受到关注。

[0003] 目前锂电池的正极,其正极活性物质的电子传导性并不那么高,大多属于半导体,所以为了确保电极的导电性,使用导电剂及粘结剂制造正极合剂。目前,导电剂使用炭黑、乙炔黑、科琴黑、石墨等。

[0004] 例如,特开2000-208147号公报(专利文献1)中,公开了在正极活性物质粒子的表面附着微细的炭黑粉末、在正极活性物质粒子的间隙填充有天然石墨和碳纤维的正极结构。另外,特开2006-86116号公报(专利文献2)中,公开了包含正极活性物质和碳系导电剂、该碳系导电剂包含纳米级碳纤维的正极结构。进而,特开2004-220909号公报(专利文献3)中,公开了在正极活性物质粒子之间填充有纳米碳纤维的正极结构。

[0005] 电池的高效率放电特性可以通过提高正极中的导电剂的比例来提高,但是如果含有大量导电剂,则含锂过渡金属氧化物的含有比例相对降低,存在放电电容减少的问题。另外,为了使以往使用的炭黑、乙炔黑、科琴黑、石墨等、进而通常的纳米碳纤维、碳纳米管在正极材料中分散,使用分散剂,所述分散剂存在作为电池使用时分解产生气体等问题。进而,在现有正极结构中,作为导电剂使用的碳系材料主要被填充在正极活性物质的粒子相互的间隙中,因此需要较多的导电剂。

[0006] 【专利文献1】特开2000-208147号公报

[0007] 【专利文献2】特开2006-86116号公报

[0008] 【专利文献3】特开2004-220909号公报

[0009] 本发明解决现有电池用正极结构以及正极材料的上述问题,提供不必使用分散剂使导电材料分散、在正极活性物质的粒子表面形成网格状导电膜、由此可以形成维持高正极特性且具有优良的导电性的正极结构的正极形成材料及其材料等。

发明内容

[0010] 本发明涉及通过以下的构成解决上述课题的正极形成材料。

[0011] (1)一种正极形成材料,是用于形成电池的正极的材料,其特征在于,微细碳纤维网格状地附着在正极活性物质的粒子表面。

[0012] (2)上述(1)所述的正极形成材料,其中,正极活性物质是平均粒径为 $0.03\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ 的微粒,微细碳纤维为平均纤维径 $1\text{nm}\sim 100\text{nm}$ 及长宽比5以上的纳米碳纤维。

[0013] (3)上述(1)或上述(2)所述的正极形成材料,其中,相对于正极活性物质100质量份,微细碳纤维的含量为 $0.5\sim 15$ 质量份,进而含有粘结剂,该粘结剂的含量为 $0.5\sim 10$ 质量份。

[0014] (4)上述(1)~上述(3)中的任一项所述的正极形成材料,其中,含有微细碳纤维和比正极活性物质微细的碳粉末。

[0015] (5)上述(4)所述的正极形成材料,其中,碳粉末的含量相对于正极活性物质100质量份为 $0.5\sim 5$ 质量份。

[0016] (6)上述(1)~上述(5)中的任一项所述的正极形成材料,其中,形成正极活性物质是含锂过渡金属氧化物粒子的锂电池用正极。

[0017] (7)上述(6)所述的正极形成材料,其中,正极活性物质的含锂过渡金属氧化物为含有从 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnCoO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnCrO_4 、 LiNiVO_4 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 LiMnCrO_4 、 LiCoVO_4 、 LiFePO_4 构成的组中选出的至少1种、或从将上述组成的一部分用金属元素置换得到的非化学计量化合物构成的组中选出的至少1种的任一种或二者的化合物。

[0018] 本发明进一步涉及以下的正极形成材料用材料。

[0019] (8)一种正极形成材料用微细碳纤维,是平均纤维径 $1\text{nm}\sim 100\text{nm}$ 及长宽比5以上的纳米碳纤维,其中,表面进行了氧化处理而亲水化,在溶液中无需分散剂进行分散,在正极活性物质的粒子表面网格状地附着。

[0020] (9)一种正极形成材料用分散液,将表面进行了氧化处理而亲水化的微细碳纤维分散在从溶剂、水中选出的一种以上分散介质中而构成,用于在正极活性物质表面形成微细碳纤维的网格状被覆。

[0021] (10)一种正极形成材料用涂料,其是在将表面进行了氧化处理而亲水化的微细碳纤维分散在从溶剂、水中选出的一种以上分散介质中而构成的分散液中,添加粘结剂,用于形成网格状被覆。

[0022] (11)一种正极形成材料用浆料乃至糊料,包含将表面进行了氧化处理而亲水化的微细碳纤维分散在从溶剂、水中选出的一种以上分散介质中而构成的分散液、粘结剂、正极活性物质,用于在正极活性物质的粒子表面形成网格状被覆。

[0023] 另外,本发明涉及以下的正极形成材料乃至该材料的制造方法及用途。

[0024] (12)一种方法,在微细碳纤维的酸性悬浊液中添加氧化剂,进行氧化处理,将微细碳纤维的表面亲水化后,将该微细碳纤维过滤分离,进行回收,将该微细碳纤维与溶剂混合,制造正极形成材料用分散液。

[0025] (13)一种方法,在将表面进行了氧化处理而亲水化的微细碳纤维的分散液中加入粘结剂,制造正极形成材料用涂料。

[0026] (14)一种方法,在将表面进行了氧化处理而亲水化的微细碳纤维的分散液中加入粘结剂而构成的涂料中,添加正极活性物质,或在上述分散液中加入粘结剂和正极活性物质,制造正极形成材料用浆料乃至糊料。

[0027] (15)上述(12)~上述(14)中的任一项所述的制造方法,与微细碳纤维一同或在微细碳纤维的添加前后,加入比正极活性物质微细的碳粉末。

[0028] (16)一种锂离子二次电池的正极,在铝集电体上涂布干燥上述(11)的正极形成材料的浆料乃至糊料而形成。

[0029] (17)一种锂离子二次电池,使用上述(16)的正极形成。

[0030] 本发明的正极形成材料能够形成微细碳纤维网格状地分散附着在正极活性物质的粒子表面的正极,所以能够以比较少量的碳纤维量提高正极的导电性、提高电池的输出。另外,上述微细碳纤维表面经氧化处理而亲水化,所以在水溶液中良好分散,因为无需分散剂,所以不会因分散剂分解产生气体,能够形成输出特性优良的正极。

[0031] 本发明的正极形成材料相对于平均粒径 $0.03\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ 的正极活性物质粒子,作为微细碳纤维,使用平均纤维径 $1\text{nm}\sim 100\text{nm}$ 及长宽比5以上的纳米碳纤维,由此可以在正极活性物质的粒子表面形成微细碳纤维的均匀网格状层,可以通过少量的碳纤维量、例如相对于正极活性物质100质量份、微细碳纤维的含量为 $0.5\sim 15$ 质量份、优选为 $1\sim 10$ 质量份的含量,得到具有导电性优良的导电性的正极。

[0032] 与微细碳纤维一同含有比正极活性物质微细的碳粉末,由此微细碳粉末进入正极活性物质的粒子相互的间隙,例如碳粉末的含量相对于正极活性物质100质量份,含有 $0.5\sim 5$ 质量份、优选为 $1\sim 3$ 质量份的碳粉末,由此能够进一步提高正极的导电性。

[0033] 本发明的正极形成材料用微细碳纤维、及该微细碳纤维的分散液的该微细碳纤维表面经氧化处理被亲水化,无需分散剂就会在水溶液中良好分散,所以可以不使用分散剂在正极活性物质表面形成均匀的网格状结构的碳纤维膜,能够得到不会因分散剂而产生气体的导电性优良的正极。

[0034] 本发明的正极形成材料可以优选适用于包含下述化合物的锂电池用正极,能够得到改善了充放电循环的锂离子电池,所述化合物作为正极活性物质含有含锂过渡金属氧化物粒子、例如从 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnCoO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnCrO_4 、 LiNiVO_4 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 LiMnCrO_4 、 LiCoVO_4 、 LiFePO_4 构成的组中选出的至少1种、或从将上述组成的一部分用金属元素置换得到的非化学计量化合物构成的组中选出的至少1种的任一种或二者。另外,上述正极活性物质合成时使用炭黑、科琴黑、乙炔黑等进行合成,也可以同样地优选适用于提高了导电性的锂电池用正极,可以得到改善了充放电循环的锂离子电池。

[0035] 本发明的正极形成材料乃至其材料可以以(A)将表面进行了氧化处理而亲水化的微细碳纤维分散在从溶剂、水中选出的一种以上分散介质中而构成的分散液、(B)在该分散液中添加粘结剂而构成的涂料、(C)在该分散液中添加粘结剂和正极活性物质得到的浆料乃至糊料等形态进行使用。

[0036] 本发明的正极形成材料用分散液可以通过在微细碳纤维的酸性悬浊液中添加氧化剂进行氧化处理,通过上述氧化处理将微细碳纤维的表面亲水化,然后将该微细碳纤维过滤分离进行回收,将该微细碳纤维与溶剂混合进行制造。该分散液不需要分散剂,微细碳纤维在水溶液中良好地分散,所以可以通过使用上述分散液,得到用于制造电池特性优良的正极的正极形成材料。

[0037] 另外,可以通过在表面经氧化处理而亲水化的微细碳纤维的分散液中加入粘结剂,制造正极形成材料用涂料。可以通过在该涂料中加入正极活性物质、或在上述分散液中加入粘结剂和正极活性物质,制造正极形成材料用浆料乃至糊料。

[0038] 需要说明的是,为了将比正极活性物质微细的碳粉末与碳纤维并用,将微细碳纤

维和碳粉末同时添加、或在碳纤维的添加前后加入碳粉末,由此可以得到导电性进一步提高的正极形成材料。

附图说明

[0039] 【图1】表示实施例1的正极活性物质粒子表面的组织状态的电子显微镜照片

[0040] 【图2】表示实施例1的正极活性物质粒子表面的组织状态的电子显微镜照片

[0041] 【图3】表示比较例的粒子的正极活性物质粒子表面的组织状态的电子显微镜照片

[0042] 【图4】表示比较例的粒子的正极活性物质粒子表面的组织状态的电子显微镜照片

[0043] 【图5】充放电循环试验装置的模式简图

[0044] 【图6】本发明的锂离子2次电池的分解透视图

[0045] 【符号说明】

[0046] 1-壳体、2-筒状体、3-正极材料、4-隔板、5-负极材料、6-隔板、7-Al合金箔、8-Cu合金箔、9-正极、41-正极(工作电极)、42-负极(对电极)、43-参比电极、52-容器、53-电解液、54-恒电势仪。

具体实施方式

[0047] 以下将本发明与实施例一同进行具体说明。

[0048] 本发明的正极形成材料的特征在于含正极活性物质的粒子,微细碳纤维网格状地附着在上述正极活性物质的粒子表面。具体而言,例如,本发明的正极形成材料可以含有平均纤维径1nm~100nm及长宽比5以上的纳米碳纤维网格状地附着在平均粒径0.03 μ m~40 μ m的正极活性物质的粒子表面的粒子。范围无限定,更优选的范围是正极活性物质的粒径为0.05~10 μ m、纳米碳纤维的纤维径为5~50nm、长宽比为10以上。

[0049] 例如,作为锂电池的正极活性物质,通常使用平均粒径3 μ m~40 μ m的钴酸锂(LiCoO₂)粒子等。本发明的正极形成材料优选微细碳纤维为平均纤维径1nm~100nm及长宽比5以上的纳米碳纤维,以便在正极活性物质的粒子表面形成网格状的导电膜。另外,该纳米碳纤维优选该纤维粉末的固结体的体积电阻值为1.0 Ω cm以下、X射线衍射测定得到的石墨层的[002]面的层压间隔为0.35nm以下,以便得到良好的导电性。

[0050] 微细碳纤维分散在溶液中,在该分散液中添加正极活性物质粒子,在粘结剂的存在下,使分散状态的微细碳纤维附着在正极活性物质粒子表面,由此可以形成网格状的微细碳纤维膜,而且也形成粒子间的导电性网络。为了在溶液中不使用分散剂而得到良好的分散状态,本发明的微细碳纤维优选使用表面经氧化处理而亲水化的物质。

[0051] 一般来说,碳材料具有疏水性,在水溶液中难以分散,所以目前使用分散剂使碳系导电材料分散。因此形成正极时分散剂必然进入正极结构,分散剂分解,成为产生气体的原因。另一方面,将表面氧化处理而亲水化的微细碳纤维无需分散剂即可在水溶液中维持良好的分散状态。

[0052] 微细碳纤维的氧化处理可以例如在微细碳纤维中添加硫酸等含硫强酸,加入硝酸等氧化剂,将该浆料在加热下搅拌后,过滤,洗涤残留的酸将其除去。认为是通过上述氧化处理形成羰基或羧基或硝基等极性官能团,所以进行亲水化。

[0053] 微细碳纤维的含量相对于正极活性物质100质量份为0.5~15质量份是适当的,优

选为1~10质量份。如果低于0.5质量份,则缺乏提高导电性的效果,如果大于15质量份,则正极活性物质的量相对减少,所以并不理想。

[0054] 分散在溶液中的微细碳纤维维持分散状态,通过粘结剂附着在正极活性物质的粒子表面,由微细碳纤维形成网格状被膜。作为粘结剂,使用聚偏二氟乙烯(PVdF)、羧甲基纤维素(CMC)等。粘结剂的量相对于正极活性物质100质量份为0.5~10质量份是适当的,优选为1~5质量份。其量低于0.5质量份时容易发生附着不良,如果大于10质量份,则正极活性物质或微细碳纤维的量相对减少。

[0055] 可以与微细碳纤维一同并用比正极活性物质微细的碳粉末,例如平均一次粒径10nm的炭黑等。通过并用微细的碳粉末,上述碳粉末进入正极活性物质粒子相互的间隙,可以进一步提高导电性。上述碳粉末可以与微细碳纤维一同、或在微细碳纤维的添加前后添加到分散液中。

[0056] 碳粉末的含量相对于正极活性物质100质量份为0.5~5质量份是适当的,优选为1~3质量份。如果其量低于0.5质量份,则缺乏并用碳粉末的效果,如果高于5质量份,则与微细碳纤维的合计量增多,正极活性物质的量相对减少,故不优选。另外,为了提高使用微细碳纤维的优点,优选该碳粉末的量少于微细碳纤维的量。

[0057] 作为上述碳粉末,可以使用包含炭黑、科琴黑、乙炔黑、煤、焦炭、聚丙烯腈系碳纤维、沥青系碳纤维、有机物的碳化品、天然石墨、人造石墨、合成石墨、中间相炭微球、有机物的石墨化品及石墨纤维等的粉末。

[0058] 本发明的正极形成材料适于形成正极活性物质是含锂过渡金属氧化物粒子的锂电池用正极。具体而言,作为正极活性物质的含锂过渡金属氧化物,使用含有例如从LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄、LiMnCoO₄、LiCoPO₄、LiMnCrO₄、LiNiVO₄、LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄、LiMnCrO₄、LiCoVO₄、LiFePO₄构成的组中选出的至少1种、或从将上述组成的一部分用选自Mn、Mg、Ni、Co、Cu、Zn、Ge的1种或2种以上金属元素置换得到的非化学计量化合物构成的组中选出的至少1种的任一种或二者的化合物。另外,合成正极活性物质时可以使用用炭黑、科琴黑、乙炔黑等进行合成而提高了导电性的化合物。

[0059] 本发明作为网格状地附着在正极活性物质的粒子表面的正极形成材料用微细碳纤维,含有作为平均纤维径1nm~100nm及长宽比5以上的纳米碳纤维、表面经氧化处理而亲水化、在溶液中无需分散剂也分散的微细碳纤维。

[0060] 另外,本发明包含将表面进行了氧化处理而亲水化的微细碳纤维分散在溶剂(分散介质)中、用于在正极活性物质表面形成微细碳纤维的网格状被覆的正极形成材料用分散液。作为使上述微细碳纤维分散的溶剂,优选极性溶剂,例如可以使用N-甲基吡咯烷酮、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、水等。

[0061] 上述微细碳纤维分散液在微细碳纤维的酸性悬浊液中添加氧化剂,进行氧化处理,将微细碳纤维的表面亲水化后,将该微细碳纤维过滤分离进行回收,将该微细碳纤维与从溶剂、水中选出的一种以上分散介质混合进行制造。

[0062] 进而,本发明作为上述正极形成材料,包含在将表面进行了氧化处理而亲水化的微细碳纤维分散在从溶剂、水中选出的一种以上分散介质中构成的分散液中添加粘结剂形成的涂料。

[0063] 另外,本发明的正极形成材料可以在包含上述微细碳纤维分散液和粘结剂和正极

活性物质的浆料乃至糊料的形态下进行利用。上述浆料乃至糊料可以在上述微细碳纤维分散液中添加粘结剂和正极活性物质进行调制,或者也可以使用在上述微细碳纤维分散液中加入粘结剂构成的涂料,在该涂料中加入正极活性物质进行调制。

[0064] 图6表示本发明的锂离子2次电池的一个实施方式的透视图。图6中,1为Ni钢板制有底圆筒状壳体。筒状体2与非水电解液一同被密封在该壳体1中。筒状体2依次层压带状正极材料3、隔板4、负极材料5、同隔板6,卷成筒状而制成。正极材料3在Al合金箔7的两面均等且均质地涂布含有锂过渡金属复氧化物作为正极活性物质的正极合剂(正极活性物质合剂)而制成。负极材料5在Cu合金箔8的两面均等且均质地涂布含有可吸留、释放锂离子的非晶质碳粉末作为负极活性物质的负极合剂(负极活性物质合剂)而制成。与筒状体2一同收容在壳体1内的非水电解液可使用在碳酸乙烯酯(EC)等有机溶剂中作为锂盐溶解六氟磷酸锂(LiPF₆)等而得到的非水电解液。另外,作为隔板4及6,可使用聚烯烃类树脂等多孔聚合物。在筒状体2卷绕中心的大致延长线上配置包含用于集电来自正极板的电位的金属的圆环状导体的正极9,用未标示的引线连接到正极材料3上。正极9通过焊接接合在壳体1的上部盖上。另一方面,正极9的相反侧成为用于收集来自负极材料5的电荷的负极部。负极部经未标示的引线连接到负极材料5上。需要说明的是,图6只是本发明电池的一例,在满足电池的基本构成的范围内可以为任何变型。

[0065] 【实施例】

[0066] 以下给出本发明的实施例和比较例。

[0067] {实施例1}

[0068] (1)CNF分散液的制造

[0069] 将管型的纳米碳纤维(CNF:平均纤维径20nm)在硝酸(浓度60%)和硫酸(浓度95%以上)的混合液中以CNF:硝酸:硫酸=1重量份:5重量份:15重量份的比例进行混合,加热,进行表面氧化处理。将得到的溶液过滤,水洗几次,洗去残留的酸。然后,进行干燥,将其粉末化,将该粉末溶解于N-甲基吡咯烷酮(NMP),得到CNF分散液。

[0070] (2)正极形成材料的调制及正极的制作

[0071] 作为含锂过渡金属氧化物,分别准备平均粒径15 μ m的LiCoO₂(电容140mAh/g)、作为粘合剂的聚偏二氟乙烯(PVdF)。最初,将PVdF和上述CNF的NMP分散液分别以固形成分重量比1:1进行混合调制涂料。然后,将LiCoO₂、PVdF、CNF按100重量份:5重量份:5重量份的比例进行混合,搅拌,调制正极浆料。将上述正极浆料涂布在正极集电体上,干燥后,通过压延制作厚度为0.09cm的正极膜。正极集电体使用铝箔。将上述正极膜裁切成长宽1cm见方的正方形,制作正方形的正极(工作电极)。

[0072] {实施例2}

[0073] 使LiCoO₂、PVdF、CNF的比例为100重量份:5重量份:4重量份,除此之外,与实施例1同样地制作正极。

[0074] {实施例3}

[0075] 使LiCoO₂、PVdF、CNF的比例为100重量份:5重量份:3重量份,除此之外,与实施例1同样地制作正极。

[0076] {实施例4}

[0077] 使LiCoO₂、PVdF、CNF的比例为100重量份:5重量份:1重量份,除此之外,与实施例1

同样地制作正极。

[0078] (实施例5)

[0079] 使LiCoO₂、PVdF、CNF的比例为100重量份:5重量份:8重量份,除此之外,与实施例1同样地制作正极。

[0080] (实施例6)

[0081] 作为导电性添加材料,进一步添加碳粉末(平均一次粒径30nm以下、电化学工业社制品、商品名: DENKA BLACK),使LiCoO₂、PVdF、CNF、碳系材料的比例为100重量份:5重量份:4重量份:3重量份,除此之外,与实施例1同样地制作正极。

[0082] (实施例7)

[0083] 使LiCoO₂、PVdF、CNF、碳系材料的比例为100重量份:5重量份:5重量份:3重量份,除此之外,与实施例6同样地制作正极。

[0084] (比较例1)

[0085] 不使用纳米碳纤维,仅使用碳粉末,使LiCoO₂、PVdF、碳粉末的比例为100重量份:5重量份:1重量份,除此之外,与实施例6同样地制作正极。

[0086] (比较例2)

[0087] 使LiCoO₂、PVdF、碳系材料的比例为100重量份:5重量份:5重量份,除此之外,比较例1同样地制作正极。

[0088] (比较例3)

[0089] 使LiCoO₂、PVdF、碳系材料的比例为100重量份:5重量份:10重量份,除此之外,比较例1同样地制作正极。

[0090] <比较试验>

[0091] 如图5所示,将实施例1~7、比较例1~3中分别制作的正极41安装在充放电循环试验装置51上。上述装置的51构成为在容器52内存积电解液53(将锂盐溶解于有机溶剂而得到),上述正极41(工作电极)与负极42(对电极)及参比电极43一同浸在电解液53中,进而正极41、负极42、参比电极43分别电连接在恒电势仪54(稳压器)上。作为锂盐使用1M的LiPF₆,有机溶剂使用分别含有碳酸乙烯酯及碳酸二乙基酯的溶液。使用上述装置进行充放电循环试验,测定各正极的低效率放电电容及高效率放电电容。需要说明的是,低效率放电电容在25mA/g下测定,高效率放电电容在150mA/g下测定,使测定电压范围为4.3V~3V。实施例1~7及比较例1~3的正极测定结果示于表1。

[0092] 由表1可知,正极活性物质中不含纳米碳纤维的比较例1~3的结果为高效率放电电容显著降低。另外,有相对于电极重量的电容显著降低的结果。而本发明的使用正极活性物质的实施例1~7中,低效率放电电容与高效率放电电容并无显著差异,使用上述材料制作电极时,确认可以提高高效率放电特性。另外,确认相对于电极重量的电容显著提高。

[0093] 【表1】

[0094]

	正极 活性物质 (LiCoO ₂)	粘合剂 (PVdF)	CNF	碳粉末	低效率 放电电容	高效率 放电电容	高效率 放电时 电容 保持率
实施例1	100	5	5	0	120	114	95

实施例2	100	5	4	0	120	116	93
实施例3	100	5	3	0	119	105	88
实施例4	100	5	1	0	122	105	83
实施例5	100	5	8	0	115	110	96
实施例6	100	5	4	3	115	107	93
实施例7	100	5	5	3	115	107	93
比较例1	100	5	0	1	105	78	74
比较例2	100	5	0	5	107	94	88
比较例3	100	5	0	10	103	92	89

[0095] (注)正极活性物质~碳粉末的值为质量份,CNF为纳米碳纤维放电电容及电容保持率的单位是mAh/g

[0096] 对于实施例1中调制的正极浆料所含的正极活性物质,将粒子表面的电子显微镜照片(倍率5万和3万倍)示于图1及图2。如图所示,在粒子表面形成网格状被膜,通过与图3及图4的比较粒子的显微镜照片(倍率5千和3万倍)的对比,可知该被膜为纳米碳纤维(CNF)的网格状被膜。粒子表面在网格之间露出。另一方面,图3及图4的比较粒子是不含纳米碳纤维、碳粉末及粘结剂的正极浆料的正极活性物质的电子显微镜照片(倍率5千和3万倍),如图所示在粒子表面不存在网格状的被膜。

[0097] 产业实用性

[0098] 根据本发明的微细碳纤维网格状地分散附着在正极活性物质的粒子表面的正极形成材料,可以以少量的碳纤维量提高正极通电性,增加电池的输出。

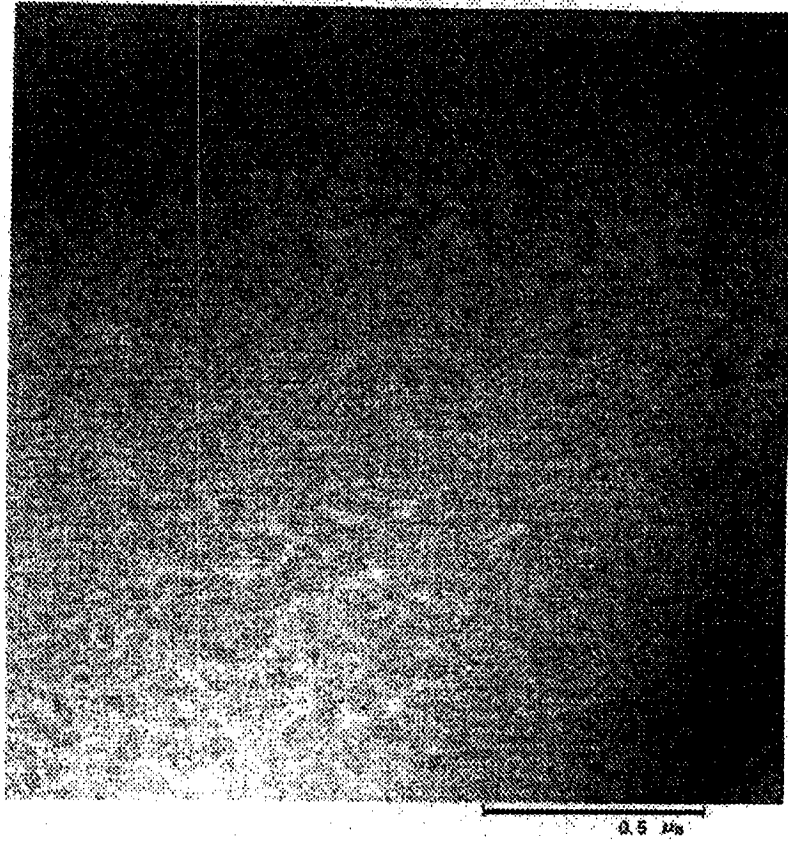


图1

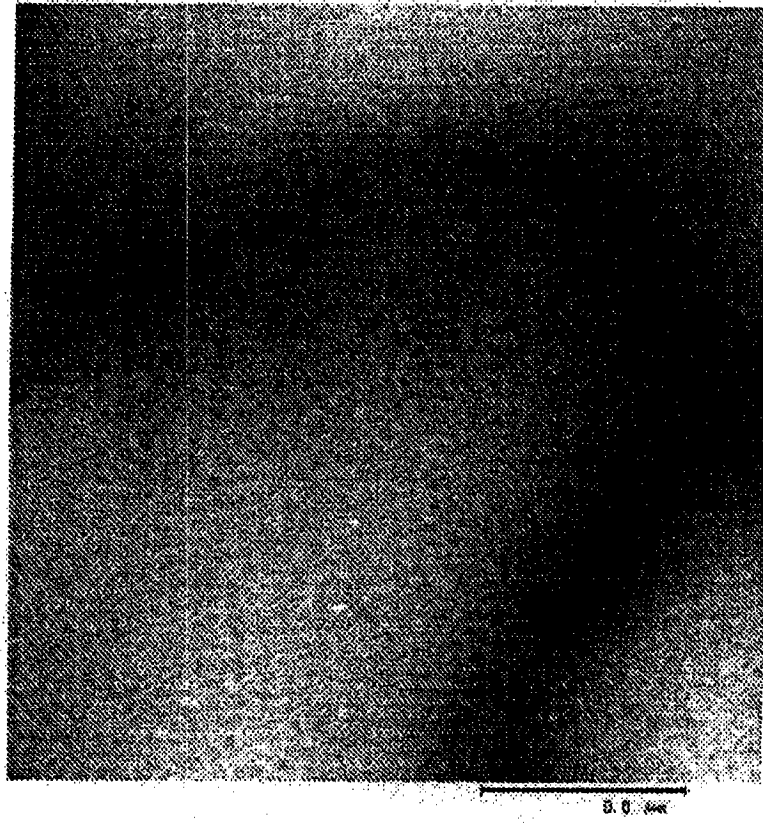


图2

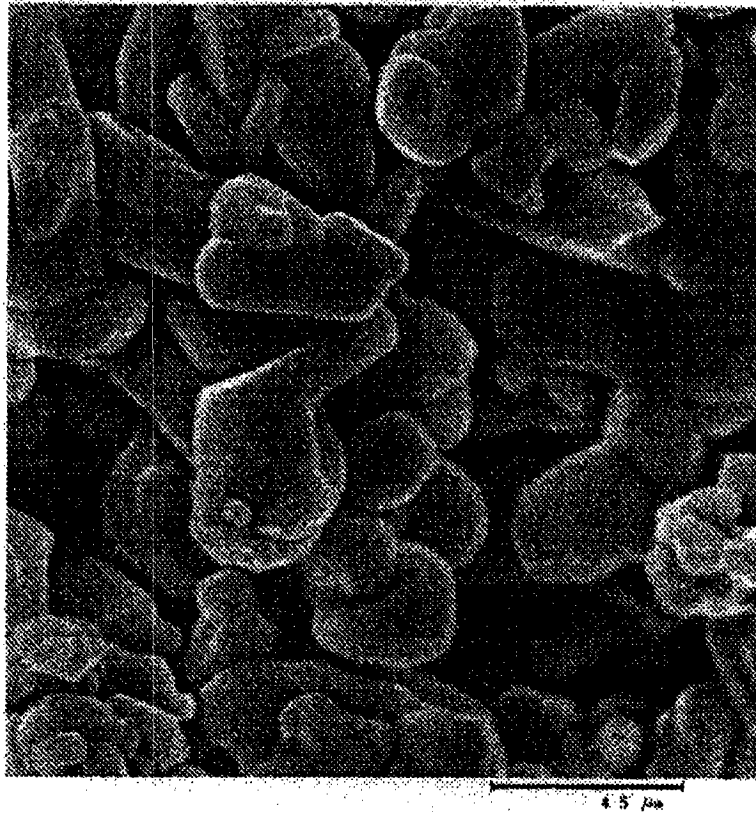


图3

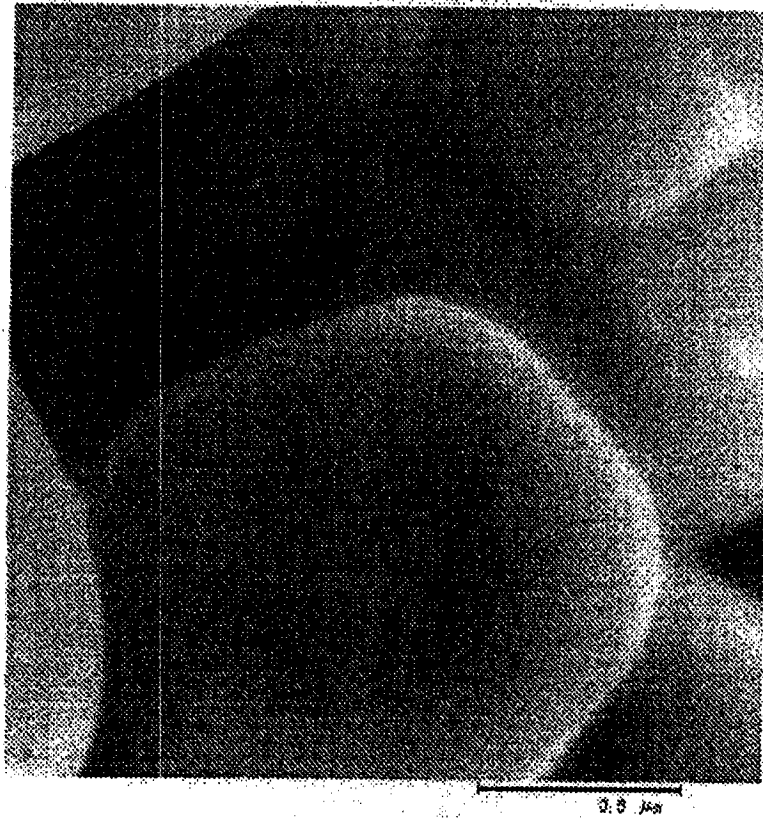


图4

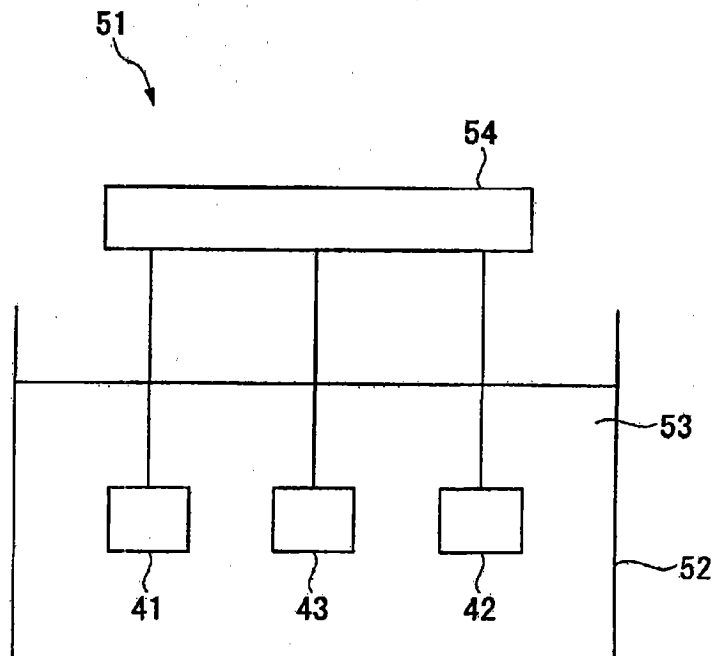


图5

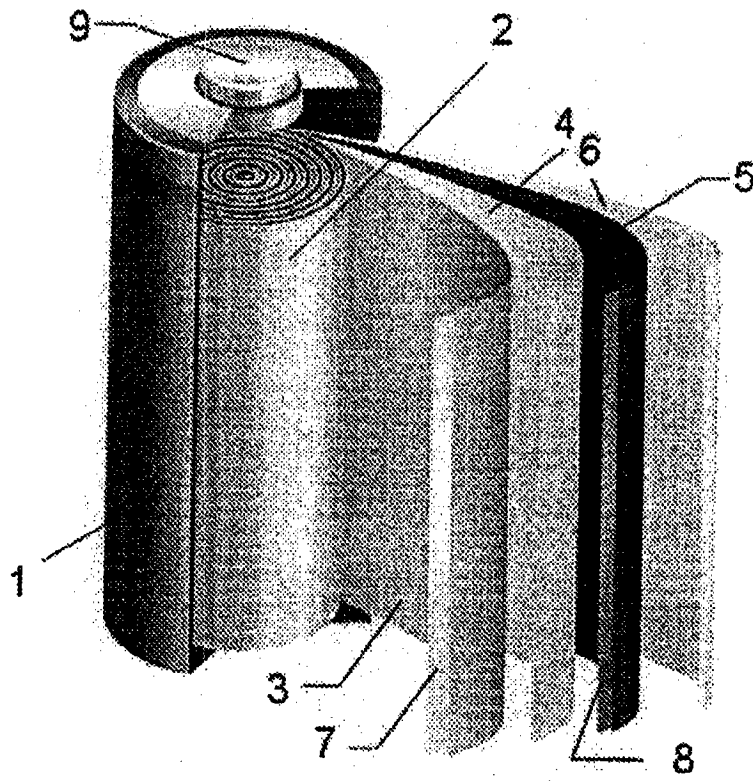


图6