



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101373827 B

(45) 授权公告日 2011. 09. 07

(21) 申请号 200810146161. 6

(22) 申请日 2004. 12. 28

(30) 优先权数据

254/2004 2004. 01. 05 JP

(62) 分案原申请数据

200480039914. 3 2004. 12. 28

(73) 专利权人 昭和电工株式会社

地址 日本东京都

专利权人 日本瑞翁株式会社

(72) 发明人 外轮千明 武内正隆 森英和

山川雅裕

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

H01M 4/02 (2006. 01)

H01M 4/58 (2006. 01)

H01M 4/62 (2006. 01)

H01M 6/14 (2006. 01)

H01M 10/40 (2006. 01)

(56) 对比文件

W0 03/028128 A2, 2003. 04. 03, 说明书第 23 页第 26 行到第 28 行, 第 31 页第 4 行到第 7 行.

JP 特开平 11-176442 A, 1999. 07. 02, 说明书第 12 段至第 37 段.

CN 1032042 A, 1989. 03. 29, 说明书的 6 页第 5 行到第 9 行.

JP 特开 2003-168429 A, 2003. 06. 13, 说明书第 7 段到第 18 段.

JP 特开 2002-134115 A, 2002. 05. 10, 全文.  
CN 1227004 A, 1999. 08. 25, 表 1.

审查员 王占良

权利要求书 2 页 说明书 24 页

(54) 发明名称

锂电池负电极材料和锂电池

(57) 摘要

本发明涉及锂电池负电极材料, 其特征在于包含比表面积为 1 平方米 / 克或更高的碳质负电极活性物质、由苯乙烯 - 丁二烯橡胶形成的粘合剂和纤维直径为 1 至 1000 纳米的碳纤维; 还涉及使用这种负电极材料的锂电池, 其具有优异的特性, 即低电极电阻、高电极强度、优异的电解溶液渗透性、高能量密度和良好的高速充电 / 放电性能。所述负电极材料含有 0. 05 至 20 质量% 的碳纤维和 0. 1 至 6. 0 质量% 的由苯乙烯 - 丁二烯橡胶形成的粘合剂, 并且可以进一步含有 0. 3 至 3 质量% 的增稠剂, 例如羧甲基纤维素。

1. 锂电池负电极材料,其特征在于包含比表面积为 1 平方米 / 克或更高的碳质负电极活性物质、由苯乙烯-丁二烯橡胶形成的粘合剂和纤维直径为 1 至 1000 纳米的碳纤维,其中由苯乙烯-丁二烯橡胶形成的粘合剂是平均粒度为 10 至 500 纳米的细粒形式,其中苯乙烯-丁二烯橡胶在共聚中具有 50 质量%或更低的苯乙烯含量和 0℃或更低的玻璃化转变温度,

其中碳质负电极活性物质含有 50 质量%或更多的石墨碳质材料,和

其中石墨碳质材料是含有 50 质量%或更多的符合下列条件的石墨粒子的碳质粒子形式:

(1) 通过 X-射线衍射法测得的 (002) 平面的  $C_0$  为 0.6900 纳米或更低,沿 a 轴测得的微晶尺寸  $L_a$  大于 100 纳米,且沿 c 轴测得的微晶尺寸  $L_c$  大于 100 纳米;

(2) 比表面积为 1.0 至 10 平方米 / 克;

(3) 真密度为 2.20 克 / 立方厘米或更大;且

(4) 激光拉曼光谱中在  $1,360\text{cm}^{-1}$  的峰强度与该光谱中在  $1,580\text{cm}^{-1}$  的峰强度的比率激光拉曼 R 值为 0.01 至 0.9。

2. 如权利要求 1 所述的锂电池负电极材料,其中以碳质负电极活性物质、粘合剂和碳纤维的总量为基准,碳纤维的量为 0.05 至 20 质量%,且由苯乙烯-丁二烯橡胶形成的粘合剂的量为 0.1 至 6.0 质量%。

3. 如权利要求 1 所述的锂电池负电极材料,其进一步包含增稠剂。

4. 如权利要求 3 所述的锂电池负电极材料,其中增稠剂的量为碳质负电极活性物质、粘合剂、碳纤维和增稠剂总量的 0.1 至 4 质量%。

5. 如权利要求 3 所述的锂电池负电极材料,其中增稠剂是羧甲基纤维素。

6. 如权利要求 1 所述的锂电池负电极材料,其中由该负电极材料形成的负电极在 25℃表现出  $0.5\ \Omega\ \text{cm}$  或更低的电阻率。

7. 如权利要求 1 所述的锂电池负电极材料,其中碳纤维是在 2000℃或更高的温度进行过热处理的石墨碳纤维。

8. 如权利要求 1 所述的锂电池负电极材料,其中碳纤维是具有下述表面的石墨碳纤维——在该表面上已经通过氧化处理引入含氧官能团。

9. 如权利要求 1 所述的锂电池负电极材料,其中碳纤维是含有 0.1 至 100,000ppm 的硼的石墨碳纤维。

10. 如权利要求 7 所述的锂电池负电极材料,其中石墨碳纤维具有 0.344 纳米或更低的通过 X-射线衍射法测得的 (002) 平面的平均层间距 ( $d_{002}$ )。

11. 如权利要求 1 所述的锂电池负电极材料,其中碳纤维具有带有空腔的结构。

12. 如权利要求 1 所述的锂电池负电极材料,其中碳纤维含有支化碳纤维。

13. 如权利要求 1 所述的锂电池负电极材料,其中碳质负电极活性物质含有 Si。

14. 如权利要求 1 所述的锂电池负电极材料,其中碳质负电极活性物质是非石墨碳材料,并且包含负电极活性物质、粘合剂和导电添加剂的化合物层具有 1.5 克 / 立方厘米或更高的堆积密度。

15. 如权利要求 1 所述的锂电池负电极材料,其中,在将电极材料制成电极之前,碳质负电极活性物质是符合下列要求的碳质粒子形式:

(1) 使用流动粒子图像分析仪测得的平均圆度为 0.70 至 0.99 ;且

(2) 通过激光衍射法测得的平均粒度为 1 至 50 微米。

16. 如权利要求 1 所述的锂电池负电极材料,其中石墨材料含有硼。

17. 如权利要求 1 所述的锂电池负电极材料,其中,在将电极材料制成电极之前,碳质负电极活性物质是含有 50 质量%或更多的符合下列要求的石墨粒子的碳质粒子形式:

(1) 使用流动粒子图像分析仪测得的平均圆度为 0.70 至 0.99 ;且

(2) 通过激光衍射法测得的平均粒度为 1 至 50 微米。

18. 如权利要求 14 所述的锂电池负电极材料,其中包含负电极活性物质、粘合剂和导电添加剂的化合物层具有 1.7 克 / 立方厘米或更高的堆积密度。

19. 如权利要求 1 至 18 任一项所述的锂电池负电极材料,其是如下制造的:

(1) 通过将纤维直径为 1 至 1000 纳米的碳纤维、比表面积为 1 平方米 / 克或更高的碳质负电极活性物质分散在增稠剂水溶液中而制备碳纤维 / 活性物质分散体,在该分散体中加入苯乙烯-丁二烯橡胶水分散体;并搅拌所得混合物,由此制备用于形成锂电池负电极材料的组合物;

(2) 将在(1)中制备的用于形成锂电池负电极材料的组合物施用到金属集电极箔上,并干燥由此施用的组合物,然后加压模塑,

其中由苯乙烯-丁二烯橡胶形成的粘合剂是平均粒度为 10 至 500 纳米的细粒形式,其中苯乙烯-丁二烯橡胶在共聚中具有 50 质量%或更低的苯乙烯含量和 0℃或更低的玻璃化转变温度,

其中碳质负电极活性物质含有 50 质量%或更多的石墨碳质材料,和

其中石墨碳质材料是含有 50 质量%或更多的符合下列条件的石墨粒子的碳质粒子形式:

(1) 通过 X-射线衍射法测得的(002)平面的  $C_0$  为 0.6900 纳米或更低,沿 a 轴测得的微晶尺寸  $L_a$  大于 100 纳米,且沿 c 轴测得的微晶尺寸  $L_c$  大于 100 纳米;

(2) 比表面积为 1.0 至 10 平方米 / 克;

(3) 真密度为 2.20 克 / 立方厘米或更大;且

(4) 激光拉曼光谱中在  $1,360\text{cm}^{-1}$  的峰强度与该光谱中在  $1,580\text{cm}^{-1}$  的峰强度的比率激光拉曼 R 值为 0.01 至 0.9。

20. 如权利要求 19 所述的锂电池负电极材料,其中金属集电极箔是厚度为 1 至 50 微米的铜箔或铜合金箔。

21. 锂电池,其含有如权利要求 1 至 18、19 和 20 任一项所述的锂电池负电极材料。

22. 锂二次电池,其含有如权利要求 1 至 18、19 和 20 任一项所述的锂电池负电极材料。

23. 如权利要求 22 所述的锂二次电池,其包含非水电解质和用于该非水电解质的非水溶剂,该非水溶剂是至少一种选自由碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯和碳酸亚乙烯酯组成的组的物类。

## 锂电池负电极材料和锂电池

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请是根据 35U. S. C. Section 111(a) 提交的申请, 其根据 35U. S. C. Section 119(e) (1) 要求美国临时申请 60/534, 989 的权益, 该临时申请是根据 35U. S. C. Section 111(b) 于 2004 年 1 月 9 日提交的。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及用于制造具有高容积充电 / 放电容量并在充电 / 放电循环和大电流负载方面表现出优异特性的锂电池的碳质负电极材料; 涉及用于形成负电极材料的组合物 (下文可以称作“负电极材料组合物”); 涉及制造该组合物的方法; 涉及使用该碳质负电极材料的锂电池和锂二次电池。

### 背景技术

[0004] 随着小尺寸、轻型、高性能便携装置的发展, 越来越需要具有高能量密度 (也就是高容量) 的二次电池。由于这种趋势, 许多小尺寸便携装置 (例如移动电话和摄像机) 已经使用非水锂二次电池, 例如使用非水电解溶液的锂离子电池或锂聚合物电池, 它们表现出高能量密度和高电压。这种锂二次电池使用石墨之类的碳材料作为负电极材料, 其在低电位下表现出与锂 (Li) 几乎相等的每单位质量的高充电 / 放电容量。然而, 这种用在电池中的电极材料表现出几乎与理论值相等的重量充电 / 放电容量, 因此该电池的重量能量密度接近其极限。因此, 已经尝试减少对放电容量没有作用的电极粘合剂和导电添加剂的量, 以提高电极的效率。

[0005] 传统上, 通常使用例如聚偏二氟乙烯 (缩写成“PVDF”) 及其共聚物的含氟树脂作为负电极的粘合剂。然而, 最近, 已经广泛使用苯乙烯-丁二烯橡胶 (缩写成“SBR”) 作为负电极的粘合剂, 因为 SBR 在负电极材料中的添加量减小, 并且以水分散体形式使用的 SBR 能够简化电极制造过程。

[0006] 同时, 作为导电添加剂, 已经广泛使用气相生长碳纤维, 其与传统上用作导电添加剂的炭黑 (例如乙炔黑) 相比, 具有高电导率并产生了提高电极强度的作用。例如, 日本专利公开 (kokai) No. 4-155776 和日本专利公开 (kokai) No. 4-237971 公开了下述技术——其中在石墨负电极中添加气相生长碳纤维 (VGCF), 由此降低电极的电阻, 提高电极的强度和抗膨胀 / 收缩性, 并改进所得锂二次电池的负荷特性和循环寿命。

[0007] 在上述技术中, 表现出疏水性的气相生长碳纤维与作为粘合剂的 PVDF (其以有机溶剂分散体的形式使用) 结合使用, 而不是与 SBR (其以水分散体的形式使用) 结合使用。

[0008] 在小尺寸便携装置中使用的二次电池需要具有较小的尺寸、高重量能量密度和高体积能量密度。因此, 已经试图通过提高电极材料的密度来提高加入电池室中的电极材料的量, 其中充电 / 放电容量几乎等于上述理论值, 从而提高所得电极和电池的体积能量密度。

[0009] 目前最广泛用作负电极材料的石墨具有大约 2.2 克 / 立方厘米的真密度, 但是石

墨传统上用于密度约为 1.5 克 / 立方厘米的负电极中。可以想象,当使用石墨的负电极的密度提高至 1.7 克 / 立方厘米或更高时,所得电池的体积能量密度会提高。然而,当提高负电极的密度时,负电极中所含的孔隙量降低,从而导致电解溶液不足之类的问题(电解溶液通常存在于孔隙中并对电极反应起到重要作用)并降低电解溶液渗入负电极的速率。当负电极中电解溶液的量不足时,电极反应以较低的速率进行,造成能量密度和高速充电 / 放电性能的降低。同时,当电解溶液渗透性受损时,制造电池需要更长的时间,从而提高生产成本。这些问题在使用高粘度聚合物电解溶液的锂聚合物电池中变得更加明显。

[0010] 发明内容

[0011] 本发明的目的是提供一种具有高能量密度的碳质负电极材料,其是制造具有优异的循环特性和高速充电 / 放电性能并具有高能量密度的锂电池所需的。

[0012] 为了解决碳质负电极材料所涉的上述问题,本发明人已经进行了广泛的研究,并因此发现,当在碳质负电极材料中加入 SBR(其即使以相对较小的量也能表现出粘合性)作为粘合剂,并且当纤维直径为 1 至 1000 纳米并起到导电添加剂作用的碳纤维在负电极材料中均匀分散时,所得电池表现出优异的特性;即低电极电阻、高电极强度、高电解溶液渗透性、高能量密度和良好的高速充电 / 放电性能。基于此发现完成了本发明。

[0013] 因此,本发明提供了如下所述的锂电池负电极材料(下文可以称作“锂电池碳质负电极材料”)及其制造方法和用途。

[0014] 1. 锂电池负电极材料,其特征在于包含比表面积为 1 平方米 / 克或更高的碳质负电极活性物质、由苯乙烯-丁二烯橡胶形成的粘合剂和纤维直径为 1 至 1000 纳米的碳纤维。

[0015] 2. 按照上述 1 的锂电池负电极材料,其中由苯乙烯-丁二烯橡胶形成的粘合剂是平均粒度为 10 至 500 纳米的细粒形式。

[0016] 3. 按照上述 1 或 2 的锂电池负电极材料,其中以碳质负电极活性物质、粘合剂和碳纤维的总量为基准,碳纤维的量为 0.05 至 20 质量%,且由苯乙烯-丁二烯橡胶形成的粘合剂的量为 0.1 至 6.0 质量%。

[0017] 4. 按照上述 1 至 3 任一项的锂电池负电极材料,其进一步包含增稠剂。

[0018] 5. 按照上述 4 的锂电池负电极材料,其中增稠剂的量为碳质负电极活性物质、粘合剂、碳纤维和增稠剂总量的 0.1 至 4 质量%。

[0019] 6. 按照上述 4 的锂电池负电极材料,其中增稠剂是羧甲基纤维素。

[0020] 7. 按照上述 1 至 6 任一项的锂电池负电极材料,其中由该负电极材料形成的负电极在 25℃ 具有 0.5  $\Omega$  cm 或更低的电阻率。

[0021] 8. 按照上述 1 至 7 任一项的锂电池负电极材料,其中碳纤维是在 2000℃ 或更高的温度进行过热处理的石墨碳纤维。

[0022] 9. 按照上述 1 至 7 任一项的锂电池负电极材料,其中碳纤维是具有下述表面的石墨碳纤维——在该表面上已经通过氧化处理引入含氧官能团。

[0023] 10. 按照上述 1 至 7 任一项的锂电池负电极材料,其中碳纤维是含有 0.1 至 100,000ppm 的硼的石墨碳纤维。

[0024] 11. 按照上述 8 的锂电池负电极材料,其中石墨碳纤维具有 0.344 纳米或更低的通过 X-射线衍射法测得的(002)平面的平均层间距( $d_{002}$ )。

[0025] 12. 按照上述 1 至 11 任一项的锂电池负电极材料,其中碳纤维具有带有空腔的结构。

[0026] 13. 按照上述 1 至 12 任一项的锂电池负电极材料,其中碳纤维含有支化碳纤维。

[0027] 14. 按照上述 1 至 13 任一项的锂电池负电极材料,其中碳质负电极活性物质含有 Si。

[0028] 15. 按照上述 1 至 14 任一项的锂电池负电极材料,其中碳质负电极活性物质是非石墨碳材料,并且包含负电极活性物质、粘合剂和导电添加剂的化合物层具有 1.5 克 / 立方厘米或更高的堆积密度。

[0029] 16. 按照上述 1 至 15 任一项的锂电池负电极材料,其中,在将电极材料制成电极之前,碳质负电极活性物质是符合下列要求的碳质粒子形式:

[0030] (1) 使用流动粒子图像分析仪(flow particle image analyzer)测得的平均圆度为 0.70 至 0.99 ;且

[0031] (2) 通过激光衍射法测得的平均粒度为 1 至 50 微米。

[0032] 17. 按照上述 1 至 16 任一项的锂电池负电极材料,其中碳质负电极活性物质含有 50 质量%或更多的石墨碳质材料。

[0033] 18. 按照上述 1 至 17 任一项的锂电池负电极材料,其中石墨材料含有硼。

[0034] 19. 按照上述 1 至 18 任一项的锂电池负电极材料,其中,在将电极材料制成电极之前,碳质负电极活性物质是含有 50 质量%或更多的符合下列要求的石墨粒子的碳质粒子形式:

[0035] (1) 使用流动粒子图像分析仪测得的平均圆度为 0.70 至 0.99 ;且

[0036] (2) 通过激光衍射法测得的平均粒度为 1 至 50 微米。

[0037] 20. 按照上述 1 至 17 任一项的锂电池负电极材料,其中石墨碳质材料是含有 50 质量%或更多的符合下列条件的石墨粒子的碳质粒子形式:

[0038] (1) 通过 X-射线衍射法测得的(002)平面的 $C_0$ 为 0.6900 纳米或更低, $L_a$ (沿 a 轴测得的微晶尺寸)大于 100 纳米,且 $L_c$ (沿 c 轴测得的微晶尺寸)大于 100 纳米;

[0039] (2) 比表面积为 1.0 至 10 平方米 / 克;

[0040] (3) 真密度为 2.20 克 / 立方厘米或更大;且

[0041] (4) 激光拉曼 R 值(激光拉曼光谱中在 $1,360\text{cm}^{-1}$ 的峰强度与该光谱中在 $1,580\text{cm}^{-1}$ 的峰强度的比率)为 0.01 至 0.9。

[0042] 21. 按照上述 15 的锂电池负电极材料,其中包含负电极活性物质、粘合剂和导电添加剂的化合物层具有 1.7 克 / 立方厘米或更高的堆积密度。

[0043] 22. 制造用于形成锂电池负电极材料的组合物的方法,包括通过在增稠剂水溶液中分散纤维直径为 1 至 1000 纳米的碳纤维、比表面积为 1 平方米 / 克或更高的碳质负电极活性物质而制备碳纤维 / 活性物质分散体,在该分散体中加入苯乙烯-丁二烯橡胶水分散体;并搅拌所得混合物。

[0044] 23. 按照上述 22 的制造用于形成锂电池负电极材料的组合物的方法,其中如下制备碳纤维 / 活性物质分散体:在增稠剂水溶液中在搅拌下分散纤维直径为 1 至 1000 纳米的碳纤维;并在其中加入比表面积为 1 平方米 / 克或更高的碳质负电极活性物质,然后搅拌混合。

[0045] 24. 按照上述 22 的制造用于形成锂电池负电极材料的组合物的方法,其中如下制备碳纤维/活性物质分散体:在增稠剂水溶液在搅拌下分散纤维直径为 1 至 1000 纳米的碳纤维;在其中加入比表面积为 1 平方米/克或更高的碳质负电极活性物质,然后搅拌混合;并使用增稠剂水溶液进行调节。

[0046] 25. 按照上述 22 的制造用于形成锂电池负电极材料的组合物的方法,其中如下制备碳纤维/活性物质分散体:在增稠剂水溶液中加入比表面积为 1 平方米/克或更高的碳质负电极活性物质,然后搅拌混合;在所得混合物中在搅拌下分散纤维直径为 1 至 1000 纳米的碳纤维。

[0047] 26. 按照上述 22 的制造用于形成锂电池负电极材料的组合物的方法,其中如下制备碳纤维/活性物质分散体:将纤维直径为 1 至 1000 纳米的碳纤维与比表面积为 1 平方米/克或更高的碳质负电极活性物质干混合,由此使碳纤维分散在所得混合物中;并将增稠剂水溶液加入所得混合物,然后搅拌混合。

[0048] 27. 按照上述 22 至 26 任一项的制造用于形成锂电池负电极材料的组合物的方法,其中增稠剂在增稠剂水溶液中的含量为 0.3 至 5 质量%,并且苯乙烯-丁二烯橡胶在苯乙烯-丁二烯橡胶水分散体中的含量为 10 至 60 质量%。

[0049] 28. 按照上述 22 至 27 任一项的制造用于形成锂电池负电极材料的组合物的方法,其中增稠剂是羧甲基纤维素。

[0050] 29. 一种用于形成锂电池负电极材料的组合物,该组合物是通过如上述 22 至 28 任一项所述的方法制成的。

[0051] 30. 一种用于形成锂电池负电极材料的组合物,该组合物包含增稠剂水溶液,纤维直径为 1 至 1000 纳米的碳纤维分散在其中。

[0052] 31. 按照上述 30 的用于形成锂电池负电极材料的组合物,其中增稠剂在增稠剂水溶液中的含量为 0.3 至 5 质量%,并且碳纤维的量为组合物总量的 0.1 至 10 质量%。

[0053] 32. 按照上述 30 或 31 的用于形成锂电池负电极材料的组合物,其中增稠剂是羧甲基纤维素。

[0054] 33. 按照上述 1 至 21 任一项的锂电池负电极材料,其是如下制造的:将如上述 29 所述的用于形成锂电池负电极材料的组合物施用到金属集电极箔上,并干燥由此施用的组合物,然后加压模塑。

[0055] 34. 按照上述 33 的锂电池负电极材料,其中金属集电极箔是厚度为 1 至 50 微米的铜箔或铜合金箔。

[0056] 35. 含有如上述 1 至 21、33 和 34 任一项所述的锂电池负电极材料的锂电池。

[0057] 36. 含有如上述 1 至 21、33 和 34 任一项所述的锂电池负电极材料的锂二次电池。

[0058] 37. 按照上述 36 的锂二次电池,其包含非水电解质和用于非水电解质的非水溶剂,该非水溶剂是至少一种选自由碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯和碳酸亚乙烯酯组成的组的物类。

[0059] 以下将详细描述本发明。

[0060] 1. 碳纤维

[0061] 一般而言,如下制造碳质负电极材料:将碳质电极活性物质粉末(平均粉末粒度:数微米至数十微米)与粘合剂和导电添加剂湿混合,并将所得混合物均匀施用到金属集电

极箔上,然后干燥并加压模塑。

[0062] 传统上,通常使用炭黑粉末(例如乙炔黑粉末)作为导电添加剂。然而,在电极中添加具有高纵横比的导电添加剂(例如碳纤维),能够在整个电极中形成网络,并且即使仅添加少量导电添加剂也能提高整个电极中的电导率。一般而言,在是炭黑的情况下,需要占碳质负电极活性物质、粘合剂和导电添加剂总量的大约 5 质量%的量,以提高电极的电导率。相反,在是具有高纵横比的导电纤维(例如气相生长碳纤维)的情况下,即使其在电极中的添加量为 3 质量%或更低(例如 1 质量%),纤维也能充分发挥其作用。如上所述,由于使用碳质电极活性物质的电池的能量密度接近其极限,为了提高电池的体积能量密度,已经试图提高其中使用的电极的密度。然而,在使用传统炭黑导电添加剂的情况下,当通过模塑(高压压制)提高电极密度时,电极变形,从而对在电极中形成的导电路径或电解溶液渗透路径造成损害。相反,由于碳纤维在施压下不容易变形,即使将碳纤维用于高密度电极,也能在电极中保持导电路径和电解溶液渗透路径。此外,由于碳纤维在电极中形成网络,即使在电极反应过程中发生电极的膨胀/收缩,电极强度也能保持预定水平。因此,在使用含碳纤维的负电极材料时,即使电极密度提高,电极也具有高容量和良好的高速充电/放电性能。

[0063] 为了获得加入的碳纤维的这种功能,碳纤维优选具有优异的电导率,并具有最小可能的纤维直径和最大可能的纤维长度以增加导电路径的数。从这点出发,加入的碳纤维必须是表现出电导率和韧度的细碳纤维。

[0064] 1-1. 碳纤维的纤维直径

[0065] 当本发明的锂电池负电极材料中使用的碳纤维的纤维直径过大时,在所得电极中形成的孔隙尺寸变得过大,因此不能提高电极密度,这是不优选的。由于目前在 Li 离子电池或 Li 聚合物电池中使用的碳质电极活性物质粒子的平均粒度为数微米至数十微米,因此,所用碳纤维必须最多具有大约 1 微米的纤维直径。同时,当所用碳纤维的纤维直径过小时,碳纤维的纤维丝埋在活性物质粒子之间,因此不能在所得电极中形成网络,并且不能在活性物质粒子中形成孔隙。因此,所用碳纤维必须具有至少 1 至数纳米的纤维直径。出于上述原因,可以在本发明的锂电池负电极材料中使用的碳纤维的纤维直径是 1 至 1000 纳米,优选 10 至 500 纳米。碳纤维的平均纤维直径优选为 5 至 500 纳米,更优选 10 至 200 纳米。

[0066] 1-2. 碳纤维的结晶度

[0067] 优选碳纤维的结晶度(也就是石墨化程度)高。一般而言,具有高石墨化程度的碳纤维已经发展出层结构,变得更硬并表现出提高的电导率。因此,如上所述,这种碳纤维适合用在锂电池的碳质负电极材料中。通常可以通过碳纤维的高温处理实现碳纤维的石墨化。用于石墨化的处理温度取决于所用碳纤维的类型,优选 2000℃或更高,更优选 2500℃或更高。当在热处理之前在碳纤维中加入促进石墨化的石墨化促进剂,例如硼或 Si 时,碳纤维可以有效石墨化。对所加入的促进剂的量没有特别限制,但是当促进剂的量过小时,不能获得促进剂的作用,而当促进剂的量过大时,促进剂会以杂质形式保留在碳纤维中。因此,所加入促进剂的量优选为 0.1 至 100,000ppm,更优选 10 至 50,000ppm。

[0068] 对碳纤维结晶度没有特别限制。通过 X-射线衍射法测得的碳纤维的平均层间距( $d_{002}$ )优选为 0.344 纳米或更低,更优选 0.339 纳米或更低,沿 c 轴测得的碳晶体的厚度( $L_c$ )是 40 纳米或更低。

[0069] 1-3. 碳纤维的纤维长度和纵横比

[0070] 对碳纤维的纤维长度没有特别限制。如上所述,当碳纤维的纤维长度变大时,提高了所得电极的电导率、强度和电解溶液保持性,这是优选的。然而,当碳纤维的纤维长度过大时,电极中碳纤维的分散性受损,这不是优选的。因此,平均纤维长度根据所用碳纤维的类型和纤维直径而改变,其优选为 0.5 至 100 微米,更优选 1 至 50 微米。当用平均纵横比表示平均纤维长度的范围时(纤维长度与纤维直径的比率),平均纵横比优选 5 至 50,000,更优选 10 至 15,000。

[0071] 当碳纤维含有支化碳纤维时,所得电极的电导率、强度和电解溶液保持性进一步提高,这是优选的。然而,当支化碳纤维的量过大时,与碳纤维的纤维长度过大时的情况一样,电极中碳纤维的分散性受损。因此,优选地,调节支化碳纤维的量至适当的水平。可以通过碳纤维制造法或在制造法之后进行的粉碎法将支化碳纤维的量调节至一定程度。

[0072] 1-4. 碳纤维制造方法

[0073] 对本发明中使用的碳纤维的制造方法没有特别限制。碳纤维制造方法的例子包括通过纺丝(spining)或类似技术将聚合物制成纤维并在惰性气氛中热处理所得纤维的方法;和在存在催化剂的情况下在高温下使有机化合物进行反应的气相生长法。在是通过气相生长法制成的碳纤维的情况下(即气相生长碳纤维),晶体生长方向与碳纤维各纤维丝的轴平行,并且随着纤维长度方向变高,石墨结构的结晶度变高。因此,气相生长碳纤维具有相对较小的纤维直径并表现出相对较高的电导率和强度。

[0074] 气相生长碳纤维含有沿着纤维轴方向生长的晶体并含有分支,适合用于实现本发明的目的。可以通过例如下列方式制造气相生长碳纤维:将气化的有机化合物与用作催化剂的铁一起加入高温气氛。所用气相碳纤维可以是“这样制成的”碳纤维;在 800 至 1500℃ 经过热处理的碳纤维;或在 2000 至 3000℃ 经过石墨化处理的碳纤维。根据所用电活性物质粉末的类型选择气相生长碳纤维。然而,经过热处理或石墨化处理的气相生长碳纤维是优选的,因为由此处理过的碳纤维(其中碳高度结晶)表现出高的碳结晶度、高电导率和高耐压性。

[0075] 在本发明的优选具体实施方式,气相生长碳纤维具有支化结构。可以有一部分(包括分支)具有下述结构——含有在整个纤维中互相连接的空腔。在这种情况下,形成圆筒形纤维的碳层呈现为连续(uninterrupted)层。术语“中空结构”是指多个碳层形成圆筒形的结构。中空结构包括不完全的圆筒结构、碳层部分断裂的结构、分层的两层碳层连接为单碳层的结构。圆筒形的横截面不必呈现完整的圆,也可以呈现椭圆形或多边形。

[0076] 气相生长碳纤维通常在其表面上具有不平整处和粗糙部分,并因此具有提高的与电极活性物质的附着性。特别是当与作为电极活性物质的碳质粉末粒子一起用于二次电池的负电极中时,气相生长碳纤维表现出提高的与作为核的碳质粒子的附着性。因此,即使在重复充电/放电循环的情况下,同样起到导电添加剂作用的碳纤维牢固沉积在碳质粉末粒子上,并不会与其分离,由此可以保持电子电导率并改进循环特性。

[0077] 当气相生长碳纤维含有大量支化纤维时,可以有效形成网络,由此容易获得高电子电导率和热导率。此外,碳纤维可以分散在活性物质中以包裹活性物质,由此提高所得电极的强度并在粒子之间建立有利的接触。

[0078] 1-5. 碳纤维添加量

[0079] 碳纤维添加量优选为碳纤维、碳质负电极活性物质、粘合剂和增稠剂（其根据需要添加）总量的 0.05 至 20 质量%，更优选 0.1 至 15 质量%，再优选 0.5 至 10 质量%。当碳纤维的量超过 20 质量%时，所得电极中所含的电极活性物质的量降低，因此电容降低，而当碳纤维的量低于 0.05 质量%时，在本发明的锂电池负电极材料中不能获得碳纤维的作用（例如，电阻的降低和电解溶液渗透性的提高）。可以通过在电极材料中添加碳纤维来将碳纤维的量调节至上述优选范围，从而在电极材料的制备过程中使碳纤维量落在上述范围内。

#### [0080] 1-6. 碳纤维的表面处理

[0081] 可以对所用碳纤维进行表面处理以控制所得电极中碳纤维的分散状态。对表面处理方法没有特别限制。可以对碳纤维进行氧化处理，由此在碳纤维中引入含氧官能团并使其具有亲水性；或者可以对碳纤维进行氟化处理或硅处理，由此使碳纤维具有亲水性。或者，可以用酚醛树脂涂布碳纤维，或者可以进行机械化学处理或类似处理。当对碳纤维进行过度表面处理时，碳纤维的电导率和强度明显受损，因此必须将碳纤维的表面处理控制在适度程度。可以通过例如下列方式进行碳纤维的氧化处理：将碳纤维在空气中在 500℃ 加热大约 1 小时。通过该处理提高了碳纤维的亲水性。

[0082] 在本发明中，优选使用经过氧化处理的碳纤维，即具有亲水表面的碳纤维，因为用作粘合剂的苯乙烯-丁二烯橡胶通常以水分散体的形式使用。

#### [0083] 2. 苯乙烯-丁二烯橡胶 (SBR) (粘合剂)

[0084] 在本发明的锂电池碳质负电极材料中，使用 SBR 作为电极粘合剂。与在常用的含氟树脂粘合剂（例如 PVDF）的情况相比，SBR 的用量可以降低。不同于与有机溶剂一起使用的 PVDF 的情况，当 SBR 以水分散体的形式与电极活性物质混合时，不需要防爆装置。因此，使用 SBR 有利于简化电极制造方法。由于 SBR 通常具有低玻璃化转变温度 ( $T_g$ )，因此，使用 SBR 作为粘合剂的电极表现出优异的低温特性和高速充电 / 放电特性。

[0085] SBR 分成两类：乳液聚合 SBR 和溶液聚合 SBR。乳液聚合 SBR 的例子以胶乳形式获得并可以干燥并以干燥橡胶形式使用。溶液聚合 SBR 的例子包括无规 SBR、嵌段 SBR 和对称嵌段 SBR，它们具有苯乙烯与丁二烯的不同类型的共聚。SBR 还包括高苯乙烯橡胶，其具有高的苯乙烯组成比例和高玻璃化转变温度 ( $T_g$ )。此外，SBR 包括改性 SBR，其与不饱和羧酸或不饱和腈化合物共聚。这些类型的 SBR 在物理性质（例如，粘合性能、强度和热性能）上互相略微不同，这种不同归因于共聚类型和苯乙烯 / 丁二烯共聚比率。在本发明的锂电池碳质负电极材料中用作粘合剂的 SBR 的类型可以根据所用负电极活性物质的类型适当地进行选择。

[0086] 在上述类型的 SBR 中，通过使乳液或溶液聚合的 SBR 分散在水中制成的胶乳型水分散体适合用在本发明的锂电池碳质负电极材料中，因为水分散体容易与碳质负电极活性物质混合。为了使 SBR 与由其制成的电极中的电解溶液很好地协调，或提高电极的低温特性，SBR 优选在共聚中具有 50 质量%或更低的苯乙烯含量和 0℃ 或更低的玻璃化转变温度。

[0087] 水分散体中所含的 SBR 粒子的尺寸不应该过大或过小，以在碳质负电极活性物质中均匀分散并实现活性物质粒子之间的有效粘附。因此，本发明的锂电池碳质负电极材料中使用的 SBR 的平均粒度优选为 10 至 500 纳米。

[0088] 不能一成不变地确定 SBR 在负电极材料中的添加量，其取决于要与 SBR 混合的碳

纤维和碳质负电极活性物质的量。然而,当 SBR 量过大时,负电极材料中碳质负电极活性物质的含量降低,并因此降低所得负电极的电容,并提高电极的电阻。此外,可能降低负电极的反应位点数量,从而进一步降低电极容量。相反,当 SBR 量过小时,降低了 SBR 作为粘合剂的作用,并因此在电池组装或电池充电/放电过程中发生负电极断裂,从而降低充电/放电循环寿命,这不是优选的。因此,SBR 的添加量优选为碳质负电极活性物质、粘合剂、碳纤维和增稠剂(其根据需要添加)总量的 0.1 至 6.0 质量%,更优选 0.3 至 5.0 质量%。

### [0089] 3. 碳质负电极活性物质

[0090] 碳质负电极活性物质是含有碳并能够电化学吸收(吸留)和释放离子的物质。

[0091] 在本发明中,使用 SBR(优选 SBR 水分散体)作为电极粘合剂。因此,从润湿性改进、操作性能、电极强度和电解溶液保持性的角度考虑,优选使用具有最大可能的比表面积的碳质负电极活性物质。具体而言,使用具有 1 平方米/克或更高的通过 BET 法(即 BET 比表面积)测得的比表面积的碳质负电极活性物质。然而,当使用比表面积过大的碳质负电极活性物质时,容易在活性物质和电解溶液之间产生副反应。BET 比表面积优选为 1.0 至 7.0 平方米/克,更优选 1.5 至 6.0 平方米/克。

[0092] 碳质负电极活性物质可以是主要包含非石墨碳材料的活性物质,或主要包含石墨碳材料的活性物质。

[0093] 非石墨碳材料是不含三维规则性石墨晶体的碳材料,并且包括湍层结构碳材料和无定形碳材料,例如玻璃质碳和由于在低温下的热处理而不会表现出高结晶度的碳材料。

[0094] 石墨碳材料是含有三维规则性石墨晶体的碳材料,并包括天然石墨和通过对容易石墨化的碳材料热处理而获得的人造石墨,以及由熔融铁通过石墨的再沉积获得的漂浮石墨。

[0095] 此处使用的术语“主要包含”是指活性物质的含量为 50 质量%或更高、优选 60 质量%或更高、更优选 80 质量%或更高、特别优选 90 质量%或更高的组分。

[0096] 主要包含非石墨碳材料的活性物质的例子包括通过对难以石墨化的聚合物(例如酚醛树脂)进行热处理获得的碳材料;通过对沥青或焦炭在大约 1000℃进行热处理获得的碳材料;通过对共轭聚合物(例如导电聚合物)进行热处理获得的碳材料;和通过热 CVD 沉积到基材上的 CVD 碳材料。当在材料的热处理过程中在这种碳材料中加入 Si 时,可以提高所得负电极的电容量。

[0097] 当制备电极片时从材料操作性的角度考虑,并在材料用于电池时从防止材料和电解溶液之间的副反应的角度考虑,这种非石墨碳材料优选呈现具有最大可能的圆度的圆形。

[0098] 使用流动粒子图像分析仪测得的这种非石墨碳材料的平均圆度优选为 0.70 至 0.99。

[0099] 对这种非石墨碳材料的平均粒度没有特别限制,因为平均粒度根据电极片的目标形状而改变。然而,通常使用通过激光衍射法测得的平均粒度为 1 至 50 微米的非石墨碳材料。

[0100] 对使用这种非石墨碳材料的负电极材料的堆积密度没有特别限制,因为堆积密度根据碳质活性物质的真密度而改变。然而,这种非石墨碳材料的真密度通常为 1.9 克/立方厘米或更高,且包含负电极活性物质、粘合剂和导电添加剂的合成剂的层的堆积密度优

选为 1.5 克 / 立方厘米或更高,更优选 1.7 克 / 立方厘米或更高。

[0101] 在本发明中,主要包含石墨碳材料的活性物质可以是石墨碳材料,其通常用作 Li 离子电池中的碳活性物质。这种石墨活性物质表现出高结晶度,能够均匀插层反应并释放出锂离子,并且迅速分散。因此,当在电池中使用石墨活性物质时,所得电池的放电电位几乎不产生改变,并表现出优异的大电流负载特性。这种石墨活性物质具有高达大约 2.2 克 / 立方厘米的真密度,且由其形成的电极具有 1.5 克 / 立方厘米的堆积密度。在本发明中,可以降低这种电极的孔隙率以将电极的堆积密度提高至 1.7 克 / 立方厘米或更高。

[0102] 所用石墨活性物质优选具有最大可能的圆度。具体而言,使用通过流动粒子图像分析仪测得的平均圆度为 0.70 至 0.99 且通过激光衍射法测得的平均粒度为大约 1 至大约 50 微米的石墨活性物质。

[0103] 所用石墨活性物质优选具有最大可能的结晶度。优选地,通过 X-射线衍射法测得的 (002) 平面的  $C_0$  为 0.6900 纳米 ( $d_{002} = 0.3450$  纳米) 或更低,  $L_a$  (沿 a 轴测得的微晶尺寸) 大于 100 纳米,且  $L_c$  (沿 c 轴测得的微晶尺寸) 大于 100 纳米。激光拉曼 R 值 (激光拉曼光谱中在  $1,360\text{cm}^{-1}$  的峰强度与该光谱中在  $1,580\text{cm}^{-1}$  的峰强度的比率) 优选为 0.01 至 0.9。石墨活性物质的真密度优选为 2.20 克 / 立方厘米或更高。

[0104] 当在石墨活性物质中加入硼并将所得混合物热处理时,活性物质的结晶度提高,且活性物质可被电解溶液的润湿性和稳定性提高,这是优选的。对硼的加入量没有特别限制,但是当硼的量过小时,不能获得硼的作用,而当硼的量过大时,硼作为杂质残留在活性物质中。硼的添加量优选为 0.1 质量 ppm 至 100,000 质量 ppm,更优选 10 质量 ppm 至 50,000 质量 ppm。

[0105] 4. 用于锂电池的负电极

[0106] 4-1. 含有碳质负电极活性物质、电极粘合剂和碳纤维的负电极材料组合物

[0107] 一般而言,通过下列方式制造锂电池的碳质负电极材料:将碳质负电极活性物质与电极粘合剂和需要时的导电添加剂 (例如炭黑或石墨细粉) 以预定比例湿混合或干混合;并将所得混合物施用到金属集电极 (例如 Cu 集电极) 上,然后干燥并压制。同时,如果将高纵横比的碳纤维加入本发明的锂电池碳质负电极材料中,通常使用的方法不能使碳纤维均匀分散。此外,由于本发明的负电极材料使用 SBR 水分散体作为电极粘合剂,疏水碳纤维 (特别是石墨化碳纤维) 不能在负电极材料中充分分散。

[0108] 如下制造本发明的锂电池碳质负电极材料:将含有碳质负电极活性物质、碳纤维和 SBR 粘合剂的负电极材料组合物施用到集电极上,然后模制。在本发明中,通过之前未知的方法制备负电极材料组合物;具体而言,在本方法中,将纤维直径为 1 至 1000 纳米的碳纤维、BET 比表面积为 1 平方米 / 克或更高的碳质负电极活性物质、和需要时的作为导电添加剂的碳质粉末在增稠剂水溶液 (例如,羧甲基纤维素化合物的水溶液) 中充分分散;并在所得分散体中加入苯乙烯-丁二烯橡胶的水分散体,然后搅拌相对较短的时间。

[0109] 该制备方法旨在简化搅拌混合物的步骤,该混合物是在已经通过在水溶液中充分分散碳纤维丝而制成的分散体中加入 SBR 水分散体获得的。当在添加 SBR 粘合剂后的搅拌步骤长时间进行时,已经分散的碳纤维丝会重新聚集,从而增大电极的电阻率并降低电解溶液渗透性;即电池性能受损。碳纤维丝重新聚集的原因被认为如下。在碳纤维丝分散之后加入的粘合剂与增稠剂水溶液具有高亲合力,因此,已经在增稠剂溶液中分散的疏水碳

纤维丝逐渐与增稠剂溶液分离。制备方法的具体例子包括下述方法 (A) 至 (D)。

[0110] (A) 在增稠剂水溶液中加入碳纤维,并使碳纤维在搅拌下在其中充分分散;在所得分散体中加入碳质负电极活性物质,并且如果需要,加入另一种作为导电添加剂的碳质粉末,然后搅拌;并在所得混合物中加入 SBR 水分散体,然后搅拌相对较短时间。

[0111] (B) 在增稠剂水溶液中加入碳纤维,并使碳纤维在搅拌下在其中充分分散;在所得分散体中加入碳质负电极活性物质,并且如果需要,加入另一种作为导电添加剂的碳质粉末,然后搅拌;并在所得混合物中加入增稠剂水溶液,由此调节混合物粘度;并在所得混合物中加入 SBR 水分散体,然后搅拌相对较短时间。

[0112] (C) 在增稠剂水溶液中加入碳质负电极活性物质,并且如果需要,加入另一种碳粉导电添加剂,然后搅拌;在所得混合物中加入碳纤维,并使碳纤维在搅拌下在其中充分分散;在所得分散体中加入 SBR 水分散体,然后搅拌相对较短时间。

[0113] (D) 将碳质负电极活性物质粉末、碳纤维和需要时的另一种作为导电添加剂的碳质粉末一起干混,由此使碳纤维充分分散在所得混合物中;在其中加入增稠剂水溶液,然后搅拌;在所得混合物中加入 SBR 水分散体,然后搅拌相对较短时间。

[0114] 不能一成不变地确定添加 SBR 水分散体后大致标准的搅拌时间(相对较短的时间),其取决于例如碳纤维的类型和量或搅拌方法。根据在搅拌后经过静置的组合物的状态适当地决定搅拌时间。搅拌时间通常为 120 分钟或更短,优选 10 至 90 分钟。

[0115] 在上述制备方法中,方法 (A) 和 (B) 能够相对容易地分散碳纤维,是特别优选的。在这些方法中,优选地,在增稠剂水溶液中添加碳纤维,使得所得分散体中碳纤维的含量为碳质负电极活性物质、粘合剂和导电添加剂总量的 0.1 至 10 质量%。

[0116] 在上述制备方法中,增稠剂是用于调节负电极材料组合物的粘度的非离子聚合物,其将粘度调节至能够将组合物施用到集电极上的程度。

[0117] 所用增稠剂的例子包括非离子聚合物(例如聚乙二醇、纤维素、聚丙烯酰胺、聚(N-乙烯基酰胺)和聚(N-乙烯基吡咯烷酮))的水溶液。在这些非离子聚合物中,优选聚乙二醇和羧甲基纤维素(CMC)之类的纤维素,羧甲基纤维素(CMC)特别优选。不能一成不变地确定增稠剂的用量,这取决于增稠剂的类型。然而,增稠剂的量优选为碳质负电极活性物质、粘合剂、碳纤维和增稠剂总量的 0.1 至 4 质量%,更优选 0.3 至 3 质量%。增稠剂优选以水溶液形式使用,其中在室温下测得的溶液粘度为 50 至 5000mPa·s(优选 100 至 3000mPa·s),且增稠剂含量优选为 0.3 至 5 质量%。

[0118] 以下描述羧甲基纤维素(CMC)化合物,其是优选的增稠剂。

[0119] 对所用 CMC 化合物的物理性能(例如分子量)没有特别限制。CMC 化合物添加量根据所用碳纤维或负电极活性物质的类型而改变,优选调节至最小的可能值,因为 CMC 化合物不参与电池反应,并且当加入过大量的 CMC 化合物时,所得电极中负电极活性物质的含量降低。CMC 化合物水溶液中 CMC 化合物的含量优选调节至最小的可能值,只要 CMC 化合物可以发挥其增稠作用即可。CMC 化合物的添加量优选为碳质负电极活性物质、粘合剂、碳纤维和 CMC 化合物总量的 0.1 至 4.0 质量%,更优选 0.3 至 3 质量%。CMC 化合物以 0.3 至 5 重量%(优选大约 1 质量%)水溶液的形式使用。在室温下测得的这种 CMC 化合物水溶液的粘度为 50 至 5000mPa·s,优选 100 至 3000mPa·s。

[0120] 当 SBR 水分散体中 SBR 的含量过高时,难以在短时间内将分散体与负电极材料组

合物的其它组分混合,而当 SBR 含量过低时,通过使用 CMC 水溶液提高的组合物粘度再次降低。因此,SBR 水分散体中 SBR 的含量优选为 10 至 60 质量%。

[0121] 电极材料的组分在电极中的分散状态根据例如各组分的类型、组成比例和组合形式而改变。由于分散状态影响电极的电阻、液体吸收性或其它特性,因此必须选择组分的最佳组成比例和浓度条件。

[0122] 可以使用各种搅拌装置。可用搅拌装置的例子包括螺条混合机、螺杆捏和机、Spartan ryuzer、Lodige 混合机、行星式混合机、消泡捏和机、配有搅拌叶片的通用混合机和涂料摇动器。在这些装置中,行星式混合机、消泡捏和机和配有搅拌叶片的通用混合机能够在上述四个制备方法中相对容易地搅拌,并且优选消泡捏和机和配有搅拌叶片的通用混合机,其中配有搅拌叶片的通用混合机特别优选。

[0123] 4-2. 负电极材料片的制备

[0124] 可以通过将如上获得的负电极材料组合物施用到集电极箔上制备本发明的用于锂电池的负电极材料片。

[0125] 可以通过任何已知技术将组合物施用到集电极箔上。例如,可以使用刮刀、绕线棒刮涂器或类似装置将组合物施用到集电极箔上,然后通过例如辊压对所得产品进行模制。

[0126] 可以使用的集电极的例子包括已知材料,例如铜箔(其用于目前可获得的 Li 离子电池)、铝箔、不锈钢箔、镍箔、钛箔、这些金属的合金箔和碳片。其中,铜箔和铜合金箔从强度、电化学稳定性和制造成本之类的角度考虑是优选的。

[0127] 对本发明中使用的集电极箔的厚度没有特别的限制。然而,当厚度过小时,集电极箔的强度降低,从而在负电极材料片的强度或集电极箔在组合物施用过程中的操作方面产生问题。相反,当厚度过大时,集电极箔与电池组分的的质量比(或体积比)升高,由此降低电池的能量密度。此外,电极材料片在电池制造过程中硬化,从而导致卷绕问题。因此,集电极箔的厚度优选为 0.5 至 100 微米,特别优选 1 至 50 微米。

[0128] 将施用有组合物的电极材料片通过已知技术干燥,然后通过辊压或加压压制之类的已知技术进行模制,从而成型为所需厚度和密度。

[0129] 对压制压力没有特别限制,因为压力根据所用负电极活性物质或根据目标电极密度而改变。然而,压力通常调节至 1 吨/平方厘米或更高。对电极材料片的厚度没有特别限制,因为厚度根据所得电池的目标形状而改变。然而,厚度通常调节至 0.5 至 2000 微米,优选 5 至 1000 微米。

[0130] 4-3. 负电极材料的特性

[0131] 通过上述方法制成的本发明的锂电池碳质负电极材料含有均匀分散的碳纤维。因此,由该电极材料制成的电极表现出低电阻率。电极的电阻率越低,就可以提高电池充电/放电过程中的电流密度,并可以实现高速充电/放电。电极的低电阻率表明碳纤维网络分布在整个电极中;也就是说,电极具有提高的强度。因此,电池表现出长的充电/放电循环寿命。

[0132] 由本发明的负电极材料制成的电极在 25℃ 具有 0.5  $\Omega$  cm 或更低、或甚至 0.3  $\Omega$  cm 或更低的电阻率。

[0133] 在上述制备方法 (A) 至 (D) 的任何一种中,当在添加 SBR 之后进行长时间搅拌时,已经分散的碳纤维丝容易如上所述重新聚集,并因此所得负电极材料表现出高电阻率。具

体而言,当在用于制备组合物的上述制备方法 (A) 至 (D) 的任何一种中,在添加 SBR 之后进行长时间搅拌时,由所得组合物形成的负电极材料表现出的电阻率比由不含碳纤维的组合物(该组合物是通过上述制备方法 (A) 至 (D) 的任何一种制备的)形成的负电极材料低最多大约 10%。相反,本发明的负电极材料(其是由通过上述制备方法 (A) 至 (D) 的任何一种制成的组合物形成的)表现出的电阻率比由不含碳纤维的组合物(该组合物是通过上述制备方法 (A) 至 (D) 的任何一种制备的)形成的负电极材料低至少 20%(通常 40%或更多)。也就是说,本发明的负电极材料的电阻率可以降至由不含纤维直径为 1 至 1000 纳米的碳纤维的组合物(该组合物是通过上述制备方法 (A) 至 (D) 的任何一种制备的)形成的负电极材料的电阻率的 80%或更低(甚至降至 60%或更低)。

[0134] 与负电极材料的电阻率的情况相似,添加 SBR 后的搅拌时间影响负电极材料的电解溶液渗透性。具体而言,当在上述制备方法 (A) 至 (D) 的任何一种中,在添加 SBR 之后进行长时间搅拌时,所得负电极材料不能充分提高电解溶液渗透性。这种现象在形成高密度电极时变得更明显。具体而言,在将石墨负电极制成具有 1.7 克/立方厘米或更高的密度时,当在用于制备组合物的上述制备方法 (A) 至 (D) 的任何一种中,在添加 SBR 之后进行长时间搅拌时,由所得组合物形成的负电极材料表现出的电解溶液渗透速率比由不含碳纤维的组合物(该组合物是通过上述制备方法 (A) 至 (D) 的任何一种制备的)形成的负电极材料高最多大约 30%。相反,本发明的负电极材料(其是由通过上述制备方法 (A) 至 (D) 的任何一种制成的组合物形成的)表现出的电解溶液渗透速率比由不含碳纤维的组合物(该组合物是通过上述制备方法 (A) 至 (D) 的任何一种制备的)形成的负电极材料高至少 35%(通常 60%或更高)。

#### [0135] 5. 锂电池

[0136] 可以与各种正电极材料(例如钴酸锂)结合使用本发明的锂电池负电极材料以制造高性能锂电池。特别地,本发明的锂电池负电极材料适合目前市场上流行的高能量非水二次电池(例如锂离子电池或锂聚合物电池)的需求。

[0137] 以下将描述使用本发明的负电极材料的锂离子电池或锂聚合物电池的制造方法,但是电池制造方法不限于下述方法。

#### [0138] 5-1. 正电极活性物质

[0139] 已经使用钴氧化物(例如钴酸锂)、锰氧化物(例如锰酸锂)、镍氧化物(例如镍酸锂)、由这些氧化物形成的复合氧化物、或这些氧化物的混合物作为锂离子电池的正电极活性物质。

[0140] 在本发明的使用锂电池碳质负电极材料的锂电池中,可以使用各种与前述金属氧化物不同的正电极活性物质。在本发明的锂电池中,可以使用含锂的过渡金属氧化物作为正电极活性物质。含锂的过渡金属氧化物优选为主要含有锂和至少一种选自 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo 和 W 的过渡金属的氧化物,其中锂和过渡金属之间的摩尔比率为 0.3 至 2.2。更优选地,正电极活性物质是主要含有锂和至少一种选自 V、Cr、Mn、Fe、Co 和 Ni 的过渡金属的氧化物,其中锂和过渡金属之间的摩尔比率为 0.3 至 2.2。正电极活性物质可以含有 Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、B 等,其量低于作为主要成分存在的过渡金属总量的 30 摩尔%。在上述正电极活性物质中,优选物质是选自式  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  (其中 M 代表至少一种选自 Co、Ni、Fe 和 Mn 的元素,且 x 是 0 至 1.2) 所示材料的至少一种物质;或选自具有尖晶石结构并

如  $\text{Li}_y\text{N}_2\text{O}_4$  (其中 N 至少包括 Mn, 且 y 是 0 至 2) 所示的材料的至少一种物质。

[0141] 特别优选地, 正电极活性物质是选自含  $\text{Li}_y\text{MaD}_{1-a}\text{O}_2$  的材料的至少一种物质, 其中 M 代表至少一种选自 Co、Ni、Fe 和 Mn 的元素; D 代表至少一种选自 Co、Ni、Fe、Mn、Al、Zn、Cu、Mo、Ag、W、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Sr、B 和 P 的元素, 条件是不包括对应于 M 的元素; y 是 0 至 1.2; 且 a 是 0.5 至 1; 或选自具有尖晶石结构并如式  $\text{Li}_z(\text{N}_b\text{E}_{1-b})_2\text{O}_4$  所示材料的至少一种物质, 其中 N 代表 Mn; E 代表至少一种选自 Co、Ni、Fe、Mn、Al、Zn、Cu、Mo、Ag、W、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Sr、B 和 P 的元素; b 是 1 至 0.2; 且 z 是 0 至 2。

[0142] 正电极活性物质的具体例子包括  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{Fe}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Co}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Ni}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{V}_{2-c}\text{O}_4$  和  $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Fe}_{2-c}\text{O}_4$ , 其中 x 是 0.02 至 1.2, a 是 0.1 至 0.9, b 是 0.8 至 0.98, c 是 1.6 至 1.96, 且 z 是 2.01 至 2.3。最优选的含锂过渡金属氧化物的例子包括  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_2$ , 其中 x 是 0.02 至 1.2, a 是 0.1 至 0.9, b 是 0.9 至 0.98, 且 z 是 2.01 至 2.3。值 x 是在开始充电 / 放电之前测得的值, 并且通过充电 / 放电提高或降低。

[0143] 正电极活性物质可以是下一代锂电池的正电极物质, 例如金属硫化物 (例如硫化钛或硫化钼) 或铁橄榄石化合物, 例如  $\text{LiFePO}_4$ 。从高理论容量、资源丰度、环境安全性、耐热性等等的角度考虑, 特别优选含有铁的铁橄榄石化合物, 例如  $\text{LiFePO}_4$ 。

[0144] 对正电极活性物质的粒子的平均粒度没有特别的限制, 但是优选为 0.1 至 50 微米。优选地, 粒度为 0.5 至 30 微米的粒子的体积为正电极活性物质粒子总体积的 95% 或更高。更优选地, 粒度为 3 微米或更小的粒子的体积为正电极活性物质粒子总体积的 18% 或更低, 且粒度为 15 微米至 25 微米 (包括 15 微米和 25 微米在内) 的粒子的体积为 18% 或更低。对通过 BET 法测得的正电极活性物质的比表面积没有特别限制, 但是优选 0.01 至 50 平方米 / 克, 特别优选 0.2 至 10 平方米 / 克。

#### [0145] 5-2. 正电极材料片的制备

[0146] 对本发明的锂电池的正电极材料片的制备方法没有特别限制。一般而言, 可以通过下列方式制备正电极材料片: 将正电极活性物质 (例如钴酸锂)、电极粘合剂和需要时的导电添加剂 (例如炭黑或石墨细粉) 或在本发明的锂电池碳质负电极材料中使用的碳纤维以预定比例湿混或干混在一起; 并将所得混合物施用到由 Al 和类似物形成的集电极上, 然后干燥并压制。

[0147] 例如, 首先, 通过下列方式制备正电极材料的组合物 (下文可以称作“正电极材料组合物”): 使用配有叶片的高速小尺寸混合机 (IK 混合机) 将钴酸锂粉末和乙炔黑 (缩写成“AB”) 以预定比例干混在一起; 然后在如上形成的混合物中加入作为电极粘合剂的含聚偏二氟乙烯 (PVDF) 的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 以实现预定质量比例, 然后使用行星式混合机将所得混合物捏和。

[0148] 在由此制成的正电极材料组合物中进一步加入 NMP 以调节组合物粘度。然后, 使用刮刀将所得组合物施用到轧制的 Al 箔 (25 微米) 上, 以获得预定厚度, 然后减压加热干燥。此后, 将施用有组合物的箔加压模制以获得目标厚度和密度。对模制压力没有特别限制, 但是通常为大约  $1 \times 10^3$  至大约  $3 \times 10^3$  千克 / 平方厘米。将由此模制成的产品进一步减压加热干燥, 由此制备正电极材料片。

[0149] 除了上述 PVDF, 在正电极材料中使用的电极粘合剂可以是含氟聚合物 (例如聚四

氟乙烯)或橡胶(例如在上述负电极材料中使用的 SBR)或丙烯酸酯聚合物。可以使用适合各种电极粘合剂的任何已知溶剂。例如,使用 N-甲基吡咯烷酮、甲苯、丙酮等作为含氟聚合物的溶剂,而使用水和类似物作为粘合剂 SBR 的溶剂。

[0150] 以正电极活性物质的质量为 100 质量份,正电极材料中所用的电极粘合剂的量优选为 0.5 至 20 质量份,特别优选大约 1 至大约 15 质量份。

[0151] 对添加溶剂后进行捏和的方法没有特别限制,并且可以使用任何已知装置进行捏和,例如螺条混合机、螺杆捏和机、Spartan ryuzer、Lodige 混合机、行星式混合机、或配有搅拌叶片的通用混合机。

[0152] 将上述用于本发明的锂电池的负电极材料片和正电极材料片制成预定形状,并将所得片材制成正电极材料片/隔膜/负电极材料片的层压材料。将由此制成的层压材料储存在具有硬币、矩形、圆柱形、片形等形状的容器中,使正电极和负电极不会互相接触。当层压材料在层压或储存过程中存在吸附湿气或氧的可能性时,再次将层压材料减压和/或在低露点(-50℃或更低)惰性气氛中干燥,其间层压材料储存在容器中,然后将层压材料转移到低露点惰性气氛中。然后,将电解溶液加入容器中,并将容器封闭,由此制造锂离子电池和/或锂聚合物电池。

[0153] 可以使用任何已知隔膜,但是聚乙烯或聚丙烯制微孔膜由于它们的纤细和强度而特别优选。从离子传导性的角度考虑,隔膜孔隙率优选较高。然而,过高的孔隙率可能导致隔膜强度劣化,以及正电极和负电极之间的短路。因此,通常将隔膜孔隙率调节至 30 至 90%,优选 50 至 80%。同时,从离子传导性和电池容量的角度考虑,隔膜厚度优选较小。然而,过小的厚度可能导致隔膜强度劣化,以及正电极和负电极之间的短路。因此,隔膜厚度通常调节至 5 至 100 微米,优选 5 至 50 微米。这些微孔薄膜可以两种或多种结合使用,或可以与另一种隔膜(例如无纺布)结合使用。

[0154] 在本发明的非水二次电池中,特别是锂离子电池和/或锂聚合物电池,可以使用任何已知的非水电解质。

[0155] 本发明的非水电解质可以是任何已知类型,例如通过将电解质盐溶于非水溶剂制成的非水电解溶液,和通过用非水溶剂溶胀聚合物固体电解质制成的非水聚合物电解质。

[0156] 用作上述非水溶剂的优选有机溶剂的例子包括醚,例如二乙醚、二丁醚、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、二甘醇单丁醚、二甘醇二甲醚和乙二醇苯醚;酰胺,例如甲酰胺、N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N-乙基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、N-甲基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-乙基乙酰胺、N,N-二乙基乙酰胺、N,N-二甲基丙酰胺、和六甲基磷酰胺;含硫化合物,例如二甲亚砷和环丁砷;二烷基酮,例如甲基乙基酮和甲基异丁基酮;环醚,例如环氧乙烷、环氧丙烷、四氢呋喃、2-甲氧基四氢呋喃、1,2-二甲氧基乙烷和 1,3-二氧杂环戊烷(1,3-dioxolan);碳酸酯,例如碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯; $\gamma$ -丁内酯;N-甲基吡咯烷酮;乙腈;和硝基甲烷。更优选的例子包括酯,例如碳酸亚乙酯、碳酸亚丁酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙烯酯和  $\gamma$ -丁内酯;醚,例如二氧杂环戊烷(dioxolan)、二乙醚和二乙氧基乙烷;二甲亚砷;乙腈和四氢呋喃。特别地,优选使用碳酸酯基非水溶剂(例如碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯)。这些溶剂可以单独使用或两种或多种结合使用。

[0157] 使用锂盐作为电解盐。通常已知作为电解盐的锂盐的例子包括  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、

$\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$  和  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 。

[0158] 聚合物固体电解质的例子包括如下获得的电解质：将上述电解质盐加入例如聚环氧乙烷衍生物和含该衍生物的聚合物、聚环氧丙烷衍生物和含该衍生物的聚合物、磷酸酯聚合物和聚碳酸酯衍生物和含该衍生物的聚合物中。

[0159] 对上述元素以外的制造电池所需的元素的选择没有特别限制。

[0160] 本发明的最佳实施方式

[0161] 下面参照示例性实施例更详细地描述本发明，它们仅用于举例说明并且不应该视为是对本发明的限制。

[0162] [1] 平均圆度：

[0163] 如下所述使用流动粒子图像分析仪 FPIA-2100 (Sysmex Corporation) 测量碳材料的平均圆度。

[0164] 使用 106 微米过滤器清洁测量样品（去除微尘）。在离子交换水（20 毫升）中加入样品（0.1 克），并在所得混合物中加入阴离子 / 非离子表面活性剂（0.1 至 0.5 质量%），以使样品在混合物中均匀分散，由此制备含有该样品的测量分散体。使用超声波清洁器 UT-105S (Sharp Manufacturing Systems Corporation 的产品) 将样品的分散进行五分钟。

[0165] 在例如“Funtai to Kogyo”第 32 卷，第 2 号，2000 或日本专利公开 (kokai) No. 8-136439 (美国专利 5, 721, 433) 中提供了测量原理和其它细节的概要。具体而言，如下进一步描述该测量。

[0166] 当测量样品分散体通过平坦的透明流动池（厚度：大约 200 微米）的流动通道时，用频闪光灯以 1/30 秒的间隔照射分散体，并用 CCD 照相机照相。仍然以预定时间捕获图像并进行图像分析。使用下式计算圆度。

[0167] 圆度 = (由等价圆 (circle-equivalent) 直径计算而得的圆周长) / (粒子投影图的圆周长度)

[0168] 术语“等价圆直径”是指面积等于粒子实际投影面积（由粒子照片获得）的真圆的直径。将由等价圆直径计算而得的圆周长除以投射粒子的实际圆周长度，以获得粒子圆度。例如，具有真实圆形的粒子具有 1 的圆度，而具有更复杂形状的粒子具有较小的圆度值。粒子平均圆度是分别通过上述方法测得的粒子圆度值的平均值。

[0169] [2] 平均粒度：

[0170] 使用粒度分布分析仪通过激光衍射散射 (Microtrac HRA, Nikkiso Co., Ltd. 的产品) 测量平均粒度。

[0171] [3] 比表面积：

[0172] 使用比表面积测量装置 (NOVA-1200, Yuasa Ionics Inc. 的产品) 通过通常用于比表面积测量的 BET 法测量比表面积。

[0173] [4] 碳质负电极材料组合物的制备

[0174] 方法 A：

[0175] 在配有搅拌叶片的通用混合机 (T. K. HIVIS MIX, Tokushu Kikakogyo Co., Ltd. 的产品) 中，在室温下将预定量的碳纤维加入 1 质量%的 CMC 水溶液 (Daicel 2200, Daicel Chemical Industries, Ltd. 的产品) 中，然后以 25rpm 的转速搅拌 30 分钟，由此使碳纤维分散在溶液中。然后，在所得分散体中加入预定量的碳质负电极活性物质粉末，然后搅拌 30

分钟。此后,在所得混合物中加入 40 质量%的 SBR 水分散体 (BM400B, Zeon Corporation 的产品),然后搅拌 15 分钟,由此制备碳质负电极材料组合物。

[0176] 方法 A-2:

[0177] 重复方法 A 的程序,不同的是在添加 40 质量%的 SBR 水分散体 (BM400B, Zeon Corporation 的产品) 后进行 100 分钟搅拌,由此制备碳质负电极材料组合物。

[0178] 方法 A-3:

[0179] 重复方法 A 的程序,不同的是在添加 40 质量%的 SBR 水分散体 (BM400B, Zeon Corporation 的产品) 后进行 150 分钟搅拌,由此制备碳质负电极材料组合物。

[0180] 方法 B:

[0181] 在配有搅拌叶片的通用混合机 (T. K. HIVIS MIX, TokushuKikakogyo Co., Ltd. 的产品) 中,在室温下将预定量的碳纤维加入 1 质量%的 CMC 水溶液 (Daicel 2200, Daicel Chemical Industries, Ltd. 的产品) 中,然后以 25rpm 的转速搅拌 30 分钟,由此使碳纤维分散在溶液中。然后,在所得分散体中加入预定量的碳质负电极活性物质粉末,然后搅拌 30 分钟。此后,在所得混合物中加入预定量的如上所述的 1 质量% CMS 水溶液以调节其粘度,然后在所得混合物中加入 40 质量%的 SBR 水分散体 (BM400B, Zeon Corporation 的产品),然后搅拌 15 分钟,由此制备碳质负电极材料组合物。

[0182] 方法 C:

[0183] 在配有搅拌叶片的通用混合机 (T. K. HIVIS MIX, TokushuKikakogyo Co., Ltd. 的产品) 中,在室温下将预定量的碳质负电极活性物质粉末加入 1 质量%的 CMC 水溶液 (Daicel 2200, Daicel Chemical Industries, Ltd. 的产品) 中,然后以 25rpm 的转速搅拌 30 分钟。然后,在所得混合物中加入预定量的碳纤维,然后搅拌 30 分钟,由此使碳纤维分散在该混合物中。此后,在所得混合物中加入 40 质量%的 SBR 水分散体 (BM400B, Zeon Corporation 的产品),然后搅拌 15 分钟,由此制备碳质负电极材料组合物。

[0184] 方法 D:

[0185] 在配有叶片的高速台式混合机 (IKA 混合机) 中,将碳质负电极活性物质粉末和碳纤维以预定比例以 10,000rpm 干混 (1 分钟 × 两次)。然后,将所得混合物转移到配有搅拌叶片的通用混合机 (T. K. HIVIS MIX, Tokushu Kikakogyo Co., Ltd. 的产品) 中,在该混合物中加入预定量的 1 质量%的 CMC 水溶液 (Daicel 2200, Daicel Chemical Industries, Ltd. 的产品),然后在室温下搅拌 30 分钟。此后,在所得混合物中加入 40 质量%的 SBR 水分散体 (BM400B, Zeon Corporation 的产品),然后搅拌 15 分钟,由此制备碳质负电极材料组合物。

[0186] 参照方法 (不添加碳纤维):

[0187] 在配有搅拌叶片的通用混合机 (T. K. HIVIS MIX, TokushuKikakogyo Co., Ltd. 的产品) 中,在室温下将预定量的碳质负电极活性物质粉末加入 1 质量%的 CMC 水溶液 (Daicel 2200, Daicel Chemical Industries, Ltd. 的产品) 中,然后搅拌 30 分钟。此后,在所得混合物中加入 40 质量%的 SBR 水分散体 (BM400B, Zeon Corporation 的产品),然后搅拌 15 分钟,由此制备碳质负电极材料组合物。

[0188] [5] 电极和电池的制造和评测

[0189] (1) 碳质负电极片的制造

[0190] 使用刮刀将每种如上制成的碳质负电极材料组合物施用到轧制铜箔 (Nippon Foil Mfg. Co., Ltd.) (18 微米) 上以获得预定厚度。将所得产品在真空下于 120℃干燥 1 小时, 然后进行穿孔, 由此形成尺寸为 18mm  $\Phi$  的电极。将由此制成的电极夹在超级钢制成的压板中间, 然后进行压制, 从而对电极施加  $1 \times 10^3$  至  $3 \times 10^3$  千克 / 平方厘米的压力, 由此获得大约 100 微米的厚度和目标电极密度 (1.6 克 / 立方厘米或 1.8 克 / 立方厘米)。

[0191] 此后, 将所得电极在真空干燥装置中以 120℃干燥 12 小时, 并用作电池评测的碳质负电极片。

[0192] (2) 正电极材料组合物的制备

[0193] 使用配有叶片的高速台式混合机 (IK 混合机) 以 10,000rpm 将  $\text{LiCoO}_2$  (正电极活性物质)、乙炔黑 (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha 的产品) 和气相生长石墨纤维 (Showa Denko K. K. 的产品) 以 93 : 1 : 2 的质量比例干混 (1 分钟  $\times$  两次)。在所得混合物中, 加入 KF Polymer L1320 (含有 12 质量% 聚偏二氟乙烯 (PVDF) 的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶液, Kureha Chemical Industry Co., Ltd 的产品), 使得混合物与 PVDF 的比率变成 96 : 4, 并使用行星式混合机捏和所得混合物, 由此制备正电极材料组合物。

[0194] (3) 正电极片的制造

[0195] 在正电极材料组合物中进一步加入 NMP 以调节该组合物的粘度。然后, 使用刮刀将所得组合物施用到轧制的 Al 箔 (Showa Denko K. K. 的产品) (25 微米) 上以获得预定厚度。将所得产品在真空下于 120℃干燥 1 小时, 然后进行穿孔, 由此形成尺寸为 18mm  $\Phi$  的电极。将由此制成的电极夹在超级钢制成的压板中间, 然后进行压制, 从而对电极施加  $1 \times 10^3$  千克 / 平方厘米的压力, 由此获得大约 100 微米的厚度和 3.3 克 / 立方厘米的电极密度。

[0196] 此后, 将所得电极在真空干燥装置中于 120℃干燥 12 小时, 并用于评测。

[0197] (4) 电解溶液渗透速率的评测

[0198] 使用微型注射器在 25℃在空气中在每种负电极片 (18mm  $\Phi$ ) 中逐滴添加作为电解溶液的碳酸亚丙酯 (缩写成“PC”) (3 微升), 其具有与每种电解溶液几乎相同的粘度并具有低挥发性, 测量 PC 渗透电极片所需的时间。渗透时间的测量进行三次, 并使用由此获得的值的平均值进行评测。

[0199] (5) 电极电阻率的测量

[0200] 使用四探针法测量每一负电极片的体积电阻率 (25℃)。

[0201] (6) 用于测试的锂离子电池的制造

[0202] 通过下述方式在露点为 -80℃或更低的干燥氩气氛中制造三电极电池。

[0203] 在带有螺帽的聚丙烯制电池 (内径: 大约 18 毫米) 中, 将隔膜 (聚丙烯制微孔膜 (Celgard 2400), 25 微米) 夹在如上在 (1) 制成的铜箔涂布的负电极片和如上在 (3) 制成的 Al 箔涂布正电极片之间, 由此形成层压材料。然后, 按照与上述类似的方式层压起到参比电极作用的金属锂箔 (50 微米)。此后, 在电池中添加电解溶液, 并使用所得电池进行测试。

[0204] (7) 电解溶液

[0205] EC 类型: 通过将作为电解质的  $\text{LiPF}_6$  (1 摩尔 / 升) 溶于 EC (碳酸亚乙酯) (8 质量份) 和 DEC (碳酸二乙酯) (12 质量份) 的混合物中, 制备电解溶液。

[0206] (8) 充电 / 放电循环测试

- [0207] 在  $0.6\text{mA}/\text{cm}^2$  (相当于  $0.3\text{C}$ ) 的电流密度下进行恒流恒压充电 / 放电测试。
- [0208] 在  $0.6\text{mA}/\text{cm}^2$  下进行恒流 (CC) 充电, 同时将电压从静止电位提高至  $4.2\text{V}$ 。然后, 在  $4.2\text{V}$  下进行恒压 (CV) 充电, 并在电流值降至  $25.4\mu\text{A}$  时停止充电。
- [0209] 在  $0.6\text{mA}/\text{cm}^2$  (相当于  $0.3\text{C}$ ) 下进行 CC 放电, 并在获得  $2.7\text{V}$  的电压时切断。
- [0210] 所用材料
- [0211] < 负电极活性物质 >
- [0212] SCMG-1 : 球形石墨粒子 (Showa Denko k. k. 的产品)
- [0213] 平均粒度 :  $24.5\text{ }\mu\text{m}$
- [0214] 平均圆度 :  $0.93$
- [0215] X-射线  $C_0$  :  $0.6716\text{ nm}$
- [0216]  $L_c$  :  $459\text{ nm}$
- [0217] 拉曼 R 值 :  $0.05$
- [0218] 比表面积 :  $1.2\text{ m}^2/\text{g}$
- [0219] 真密度 :  $2.17\text{ g}/\text{cm}^3$
- [0220] SCMG-2 : 球形石墨粒子 (Showa Denko k. k. 的产品)
- [0221] 平均粒度 :  $19.0\text{ }\mu\text{m}$
- [0222] 平均圆度 :  $0.91$
- [0223] X-射线  $C_0$  :  $0.6716\text{ nm}$
- [0224]  $L_c$  :  $489\text{ nm}$
- [0225] 拉曼 R 值 :  $0.06$
- [0226] 比表面积 :  $2.5\text{ m}^2/\text{g}$
- [0227] 真密度 :  $2.17\text{ g}/\text{cm}^3$
- [0228] MAG : 石墨粒子 (Hitachi Chemical Co., Ltd. 的产品)
- [0229] 平均粒度 :  $20.1\text{ }\mu\text{m}$
- [0230] 平均圆度 :  $0.85$
- [0231] X-射线  $C_0$  :  $0.6716\text{ nm}$
- [0232]  $L_c$  :  $420\text{ nm}$
- [0233] 拉曼 R 值 :  $0.10$
- [0234] 比表面积 :  $3.2\text{ m}^2/\text{g}$
- [0235] 真密度 :  $2.20\text{ g}/\text{cm}^3$
- [0236] Shanghai MC : 中间相石墨粒子 (Shanghai Shanshan Technology Co., Ltd. 的产品)
- [0237] 平均粒度 :  $17.4\text{ }\mu\text{m}$
- [0238] 平均圆度 :  $0.88$
- [0239] X-射线  $C_0$  :  $0.6732\text{ nm}$
- [0240]  $L_c$  :  $82.0\text{ nm}$
- [0241] 拉曼 R 值 :  $0.15$
- [0242] 比表面积 :  $1.3\text{ m}^2/\text{g}$
- [0243] 真密度 :  $2.15\text{ g}/\text{cm}^3$

- [0244] MCMB :中间相石墨粒子 (Osaka Gas Chemicals Co., Ltd. 的产品)
- [0245] 平均粒度 :16.6 微米
- [0246] 平均圆度 :0.94
- [0247] X-射线  $C_0$  :0.6729 纳米
- [0248]  $L_c$  :84.4 纳米
- [0249] 拉曼 R 值 :0.12
- [0250] 比表面积 :1.1 平方米 / 克
- [0251] 真密度 :2.19 克 / 立方厘米
- [0252] LBCG :球形天然石墨 (Nippon Graphite Industries Co., Ltd. 的产品)
- [0253] 平均粒度 :24.0 微米
- [0254] 平均圆度 :0.85
- [0255] X-射线  $C_0$  :0.6717 纳米
- [0256]  $L_c$  :283.5 纳米
- [0257] 拉曼 R 值 :0.23
- [0258] 比表面积 :4.6 平方米 / 克
- [0259] 真密度 :2.27 克 / 立方厘米
- [0260] < 正电极活性物质 >
- [0261]  $LiCoO_2$  :Nippon Chemical Industrial Co., Ltd. 的产品
- [0262] 平均粒度 :28.9 微米
- [0263] 平均圆度 :0.96
- [0264] < 碳纤维 >
- [0265] VG :气相生长石墨纤维
- [0266] 平均纤维直径 (通过 SEM 图象分析测得) :150 纳米
- [0267] 平均纤维长度 (通过 SEM 图象分析测得) :8 微米
- [0268] 平均纵横比 :60
- [0269] 支化度 (通过 SEM 图象分析测得) :0.1%
- [0270] X-射线  $C_0$  :0.6767 纳米
- [0271]  $L_c$  :48.0 纳米
- [0272] VG-A :气相生长石墨纤维 (非石墨化, 1, 200°C 下烧制)
- [0273] 平均纤维直径 (通过 SEM 图象分析测得) :150 纳米
- [0274] 平均纤维长度 (通过 SEM 图象分析测得) :8 微米
- [0275] 平均纵横比 :65
- [0276] 支化度 (通过 SEM 图象分析测得) :0.1%
- [0277] X-射线  $C_0$  :0.6992 纳米
- [0278]  $L_c$  :3.0 纳米
- [0279] VG-B :气相生长石墨纤维 (在石墨化过程中添加 2% 的硼)
- [0280] 平均纤维直径 (通过 SEM 图象分析测得) :150 纳米
- [0281] 平均纤维长度 (通过 SEM 图象分析测得) :8 微米
- [0282] 平均纵横比 :60

- [0283] 支化度（通过 SEM 图象分析测得）：0.1%
- [0284] X-射线  $C_0$ ：0.6757 纳米
- [0285]  $L_c$ ：72.0 纳米
- [0286] VG-H：气相生长石墨纤维（用喷射磨研磨）
- [0287] 平均纤维直径（通过 SEM 图象分析测得）：150 纳米
- [0288] 平均纤维长度（通过 SEM 图象分析测得）：5 微米
- [0289] 平均纵横比：37
- [0290] 支化度（通过 SEM 图象分析测得）：0.1%
- [0291] X-射线  $C_0$ ：0.6769 纳米
- [0292]  $L_c$ ：47.0 纳米
- [0293] VG-0：气相生长石墨纤维（在 500℃氧化）
- [0294] 平均纤维直径（通过 SEM 图象分析测得）：150 纳米
- [0295] 平均纤维长度（通过 SEM 图象分析测得）：8 微米
- [0296] 平均纵横比：55
- [0297] 支化度（通过 SEM 图象分析测得）：0.1%
- [0298] X-射线  $C_0$ ：0.6769 纳米
- [0299]  $L_c$ ：42.0 纳米
- [0300] VG-F：气相生长石墨纤维
- [0301] 平均纤维直径（通过 SEM 图象分析测得）：80 纳米
- [0302] 平均纤维长度（通过 SEM 图象分析测得）：6 微米
- [0303] 平均纵横比：90
- [0304] 支化度（通过 SEM 图象分析测得）：0.1%
- [0305] X-ray  $C_0$ ：0.6801 纳米
- [0306]  $L_c$ ：35.0 纳米
- [0307] VG-T：气相生长石墨纤维
- [0308] 平均纤维直径（通过 SEM 图象分析测得）：20 纳米
- [0309] 平均纤维长度（通过 SEM 图象分析测得）：6 微米
- [0310] 平均纵横比：150
- [0311] 支化度（通过 SEM 图象分析测得）：0.1%
- [0312] X-射线  $C_0$ ：0.6898 纳米
- [0313]  $L_c$ ：30.0 纳米
- [0314] <SBR 电极粘合剂>
- [0315] BM-400B：40 质量%的水分散体（Zeon Corporation 的产品）
- [0316] 玻璃化转变温度：-5℃（通过 DSC 测得）
- [0317] 平均粒度：120 纳米
- [0318] 实施例：负电极和电池的制造和评测
- [0319] 使用表 1 所示的方法由表 1 所示的组合物制备碳质负电极（负电极密度：在表 1-1 中 1.6 克/立方厘米，在表 1-2 中 1.8 克/立方厘米）。测量由此制成的每种负电极的电阻率和电解溶液渗透速率。然后，结合使用每种负电极和如上制成的正电极制造用于测试的

锂离子电池,并测量和评测由此制成的电池的负电极容量密度和(充电/放电)循环特性。

[0320] 结果列示在表 1 中。

[0321] 从表 1 中清楚地看出,与由不含碳纤维的负电极材料组合物制成的负电极相比,由通过方法(A)至(D)、(A-2)和(A-3)任何一种制成的负电极材料组合物制成的负电极表现出提高的电解溶液渗透性,并且使用前一种负电极制成的电池表现出提高的循环特性。特别地,由通过方法(A)至(D)任何一种制成的负电极材料组合物制成的负电极表现出提高的电阻率、电解溶液渗透性、电容密度,并且使用该负电极制成的电池表现出明显改进的循环特性。结果表明该方法的效果在(A)以及(B)中最明显,其次是(C),第三是(D)。

[0322] 表 1-1

[0323] 电极密度:1.6 克/立方厘米

[0324]

| 负电极(负电极材料组合物的制备方法)                              | 负电极组成       |      |                              | 负电极和电池的物理性能                         |             |               |            |
|-------------------------------------------------|-------------|------|------------------------------|-------------------------------------|-------------|---------------|------------|
|                                                 | 活性物质        | 碳纤维  | 质量比:<br>活性物质/碳纤维<br>/SBR/CMC | 电极的<br>电阻率<br>( $\Omega\text{cm}$ ) | 渗透速<br>率(秒) | 负电极容<br>量密度*1 | 循环特<br>性*2 |
| SCMG-1(BET 比表面积: 1.2 平方米/克, 平均粒度: 24.5 微米)      |             |      |                              |                                     |             |               |            |
| SCMG1re-1(ref)*3                                | SCMG-1      | 无    | 98/0/1/1                     | 0.17                                | 250         | 315.0         | 210        |
| SCVC1-1(A)                                      | SCMG-1      | VG   | 96/2/1/1                     | 0.08                                | 150         | 320.8         | 380        |
| SCMG-2(BET 比表面积: 2.5 平方米/克, 平均粒度: 19.0 微米)      |             |      |                              |                                     |             |               |            |
| SCMG2re-1(ref)                                  | SCMG-2      | 无    | 98/0/1/1                     | 0.12                                | 200         | 320.2         | 226        |
| SCVC2-1(A)                                      | SCMG-2      | VG   | 96/2/1/1                     | 0.06                                | 120         | 323.2         | 380        |
| MAG(BET 比表面积: 3.2 平方米/克, 平均粒度: 20.1 微米)         |             |      |                              |                                     |             |               |            |
| MAGre-1(ref)                                    | MAG         | 无    | 98/0/1/1                     | 0.23                                | 330         | 320.0         | 176        |
| MAVC-1(A)                                       | MAG         | VG   | 96/2/1/1                     | 0.12                                | 180         | 323.7         | 330        |
| LBCG(BET 比表面积: 4.6 平方米/克, 平均粒度: 24.0 微米)        |             |      |                              |                                     |             |               |            |
| LBCGre-1(ref)                                   | LBCG        | 无    | 98/0/1/1                     | 0.40                                | 400         | 300.3         | 86         |
| LBVC-1(B)                                       | MAG         | VG   | 96/2/1/1                     | 0.23                                | 250         | 303.7         | 156        |
| Shanghai MC(BET 比表面积: 1.3 平方米/克, 平均粒度: 17.4 微米) |             |      |                              |                                     |             |               |            |
| Shang MCRe-1                                    | Shanghai MC | 无    | 98/0/1/1                     | 0.62                                | 150         | 270.3         | 150        |
| Shang VC1-1(A)                                  | Shanghai MC | VG   | 96/2/1/1                     | 0.35                                | 100         | 275.8         | 280        |
| Shang VC2-1(A)                                  | Shanghai MC | VG   | 93/5/1/1                     | 0.25                                | 80          | 275.3         | 380        |
| Shang VCA-1(A)                                  | Shanghai MC | VG-A | 96/2/1/1                     | 0.38                                | 80          | 272.0         | 200        |
| Shang VCB-1(A)                                  | Shanghai MC | VG-B | 96/2/1/1                     | 0.30                                | 100         | 275.8         | 335        |
| Shang VCH-1(A)                                  | Shanghai MC | VG-H | 96/2/1/1                     | 0.38                                | 120         | 272.1         | 295        |
| Shang VCO-1(A)                                  | Shanghai MC | VG-O | 96/2/1/1                     | 0.32                                | 80          | 265.3         | 330        |
| Shang VN-1(A)                                   | Shanghai MC | VG-F | 96/2/1/1                     | 0.28                                | 90          | 278.2         | 325        |
| Shang VT-1(A)                                   | Shanghai MC | VG-T | 96/2/1/1                     | 0.29                                | 110         | 274.8         | 275        |
| MCMB(BET 比表面积: 1.1 平方米/克, 平均粒度: 16.6 微米)        |             |      |                              |                                     |             |               |            |
| MCMBre-1(ref)                                   | MCMB        | 无    | 98/0/1/1                     | 0.63                                | 140         | 303.5         | 153        |
| MCVC-1(A)                                       | MCMB        | VG   | 96/2/1/1                     | 0.37                                | 110         | 303.2         | 285        |

[0325] \* 1 :mAh/g ( 电池放电容量 / 负电极体积 )

[0326] \* 2 :最大容量的 80%或更大时的循环数

[0327] \* 3 : (ref) 指“参比方法”。

[0328] 表 1-2

[0329] 电极密度 :1.8 克 / 立方厘米

[0330]

| 负电极(负电极材料组合物的制备方法)                              | 负电极组成       |      |                          | 负电极和电池的物理性能                         |             |               |            |
|-------------------------------------------------|-------------|------|--------------------------|-------------------------------------|-------------|---------------|------------|
|                                                 | 活性物质        | 碳纤维  | 质量比:<br>活性物质/碳纤维/SBR/CMC | 电极的<br>电阻率<br>( $\Omega\text{cm}$ ) | 渗透速<br>率(秒) | 负电极容<br>量密度*1 | 循环特<br>性*2 |
| SCMG-1(BET 比表面积: 1.2 平方米/克, 平均粒度: 24.5 微米)      |             |      |                          |                                     |             |               |            |
| SCMG1re-2(ref)*3                                | SCMG-2      | 无    | 98/0/1/1                 | 0.15                                | 1000        | 280.3         | 185        |
| SCVC1-2(A)                                      | SCMG-1      | VG   | 96/2/1/1                 | 0.07                                | 420         | 320.6         | 370        |
| SCMG-2(BET 比表面积: 2.5 平方米/克, 平均粒度: 19.0 微米)      |             |      |                          |                                     |             |               |            |
| SCMG2re-1(ref)                                  | SCMG-2      | 无    | 98/0/1/1                 | 0.10                                | 820         | 276.0         | 205        |
| SCVC2-2(A)                                      | SCMG-2      | VG   | 96/2/1/1                 | 0.05                                | 330         | 322.0         | 405        |
| SCVC2-2(A-3)                                    | SCMG-2      | VG   | 96/2/1/1                 | 0.11                                | 750         | 320.0         | 385        |
| SCVC2-2(B)                                      | SCMG-2      | VG   | 96/2/1/1                 | 0.05                                | 330         | 315.0         | 320        |
| SCVC2-2(C)                                      | SCMG-2      | VG   | 96/2/1/1                 | 0.08                                | 500         | 310.0         | 308        |
| MAG(BET 比表面积: 3.2 平方米/克, 平均粒度: 20.1 微米)         |             |      |                          |                                     |             |               |            |
| MAGre-2(ref)                                    | MAG         | 无    | 98/0/1/1                 | 0.21                                | 1200        | 290.3         | 133        |
| MAVC-2(A)                                       | MAG         | VG   | 96/2/1/1                 | 0.10                                | 710         | 320.3         | 270        |
| LBCG(BET 比表面积: 4.6 平方米/克, 平均粒度: 24.0 微米)        |             |      |                          |                                     |             |               |            |
| LBCGre-2(ref)                                   | LBCG        | 无    | 98/0/1/1                 | 0.35                                | 1500        | 250.2         | 43         |
| LBVC-2(B)                                       | MAG         | VG   | 96/2/1/1                 | 0.21                                | 800         | 299.2         | 115        |
| Shanghai MC(BET 比表面积: 1.3 平方米/克, 平均粒度: 17.4 微米) |             |      |                          |                                     |             |               |            |
| Shang MCre-2                                    | Shanghai MC | 无    | 98/0/1/1                 | 0.60                                | 1050        | 265.5         | 95         |
| Shang VC1-2(A)                                  | Shanghai MC | VG   | 96/2/1/1                 | 0.33                                | 380         | 273.5         | 283        |
| Shang VC2-2(A)                                  | Shanghai MC | VG   | 93/5/1/1                 | 0.23                                | 210         | 275.6         | 375        |
| Shang VC2-2(A-2)                                | Shanghai MC | VG   | 93/5/1/1                 | 0.51                                | 720         | 270.3         | 151        |
| Shang VC2-2(A-3)                                | Shanghai MC | VG   | 93/5/1/1                 | 0.55                                | 830         | 260.2         | 128        |
| Shang VC2-2(B)                                  | Shanghai MC | VG   | 93/5/1/1                 | 0.23                                | 200         | 275.3         | 350        |
| Shang VC2-2(C)                                  | Shanghai MC | VG   | 93/5/1/1                 | 0.33                                | 320         | 275.3         | 320        |
| Shang VC2-2(D)                                  | Shanghai MC | VG   | 93/5/1/1                 | 0.36                                | 350         | 270.3         | 300        |
| Shang VCA-2(A)                                  | Shanghai MC | VG-A | 96/2/1/1                 | 0.36                                | 350         | 271.2         | 210        |

[0331]

|                                          |             |      |          |      |      |       |     |
|------------------------------------------|-------------|------|----------|------|------|-------|-----|
| Shang VCB-2(A)                           | Shanghai MC | VG-B | 96/2/1/1 | 0.28 | 350  | 274.5 | 353 |
| Shang VCH-2(A)                           | Shanghai MC | VG-H | 96/2/1/1 | 0.36 | 410  | 270.6 | 305 |
| Shang VCO-2(A)                           | Shanghai MC | VG-O | 96/2/1/1 | 0.30 | 300  | 268.4 | 335 |
| Shang VN-2(A)                            | Shanghai MC | VG-F | 96/2/1/1 | 0.26 | 270  | 276.8 | 330 |
| Shang VT-2(A)                            | Shanghai MC | VG-T | 96/2/1/1 | 0.27 | 380  | 268.0 | 263 |
| MCMB(BET 比表面积: 1.1 平方米/克, 平均粒度: 16.6 微米) |             |      |          |      |      |       |     |
| MCMBre-2(ref)                            | MCMB        | 无    | 98/0/1/1 | 0.61 | 1000 | 283.2 | 120 |
| MCVC-2(A)                                | MCMB        | VG   | 96/2/1/1 | 0.33 | 370  | 300.2 | 288 |

[0332] \* 1 :mAh/g ( 电池放电容量 / 负电极体积 )

[0333] \* 2 :最大容量的 80%或更大时的循环数

[0334] \* 3 :(ref) 指“参比方法”。

[0335] 工业适用性

[0336] 本发明的锂电池负电极材料含有作为粘合剂的 SBR, 和纤维直径为 1 至 1000 纳米、在粘合剂中高度分散并起到导电添加剂作用的碳纤维。该负电极材料能够制造具有优异特性的电池, 即低电极电阻、高电极强度、有机电解溶液渗透性、高能量密度、和良好的高速充电 / 放电性能。