

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

H01M 4/36

H01M 4/58

H01M 10/36 H01M 10/40

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94117876.5

[45]授权公告日 2001年10月31日

[11]授权公告号 CN 1074170C

[22]申请日 1994.9.29

[21]申请号 94117876.5

[30]优先权

[32]1993.9.30 [33]JP [31]244819/1993

[32]1994.1.28 [33]JP [31]008351/1994

[32]1994.2.7 [33]JP [31]013516/1994

[32]1994.4.26 [33]JP [31]088294/1994

[73]专利权人 住友化学工业株式会社

地址 日本大阪府

[72]发明人 佐藤朋有 馆野辰男

古川靖人 出口敏久

[56]参考文献

JP 2075158 1990.3.14 H01M4/60

4/02

4/04

4/48

JP 4188560

1992.7.7

H01M4/02

4/04

10/40

审查员 刘玉华

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 张 闽

权利要求书2页 说明书22页 附图页数0页

[54]发明名称 锂二次电池

[57]摘要

一种锂二次电池,其中包括:锂可多次充电正极和负极以及非水电解液,其特征在于,正极或负极的至少一个是含有下述(A)、(B)、(C)中任一个的电极,(A)是把碳粉末和粘合剂作为构成成份的复合材料,是用硅烷耦合剂处理该构成成份而形成的复合材料;(B)是含有石墨粉末70—99重量%和仿石墨质碳黑30—1重量%的混合碳粉末同粘合剂的复合材料;(C)是把锂和过渡性金属的复合氧化物粉末、导电材料粉末和粘合剂作为构成成份的复合材料,是用硅烷耦合剂处理该构成成份而形成的复合材料。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 锂二次电池, 其中包括锂可多次充电的正极和负极以及非水电解液, 其特征在于至少一个正极或负极是含有下述 (A)、(B) 和 (C) 中任一个的电极,

(A) 是以碳粉末和粘合剂作为构成成份的复合材料, 并用硅烷耦合剂来处理该构成成份而形成的复合材料;

(B) 是含有石墨粉末 70~99 重量% 和仿石墨质碳墨 30~1 重量% 的混合碳粉末和粘合剂的复合材料;

(C) 是以锂和过渡性金属的复合氧化物、导电材料粉末和粘合剂作为构成成份的复合材料, 并用硅烷耦合剂来处理该构成成份而形成的复合材料。

2. 如权利要求 1 所述的锂二次电池, 其特征在于 (A) 的碳粉末含有选自天然石墨粉末或人造石墨粉末中的 1 种或 1 种以上的石墨粉末。

3. 如权利要求 1 所述的锂二次电池, 其特征在于 (B) 的石墨粉末是天然石墨粉末或人造石墨粉末, 并且仿石墨质碳黑是 X 射线绕射上的光栅面间隔 (d_{002}) 为 3.38~3.46、微晶厚度 (Lc) 为 50~150A、纯比重为 1.9~2.1、平均一次粒子直径为 10~100nm 的碳粉末。

4. 如权利要求 1 所述的锂二次电池, 其特征在于 (B) 的混合碳粉末和粘合剂的复合材料是由硅烷耦合剂处理的。

5. 如权利要求 1 所述的锂二次电池, 其特征在于所说的负极

说 明 书

锂二次电池

本发明涉及在初期充放电特性和循环性上优良的锂二次电池的电极以及使用该电极的锂二次电池。

在现有技术中,锂二次电池是利用下述这样的电学可逆反应工作的:例如,在使用正极含钴酸锂的电极和负极含碳材料的电极的电池结构时,在充电时,正极中的锂通过电解液被吸收(掺入)到负极中,而在放电时,负极中的锂通过电解液释放出来(渗出)而被吸收到正极中。作为对该电极所要求的特性,是向电极的锂的吸收能力(容量)和释放能力(容量)要大而且在吸收-释放循环中的容量劣化要小。

从这种观点上,对于使用锂可多次充电的碳材料的电极或电池,现有技术中已经有各种方案。具体的是,作为负极材料,提出了在负极上使用下列的从石墨材料到乱层构造碳材料的大范围碳材料的电池的方案:使用了在结晶中混入锂的可再充电石墨负极的电池(特开昭57-208079号公报);在负极中使用了由易石墨化性的球状粒子组成的石墨质材料的电池(特开平4-115457号公报);在负极中使用了具有把有机高分子化合物等进行碳化的仿石墨构造的碳材料的电池(特开昭62-122066号公报);在负极中使用了特定构造的碳材料的电池(特开昭62-90863号公报);在负极中使用了具有乱层构造的碳材料的电池(特开平2-66856号公报),等等。作为正极材

料,提出了下列方案:使用了把金属硫族化合物和有机高分子化合物等进行碳化的特定构造碳材料的电池(特开昭62-122066号公报);使用了在碱金属和过渡性金属中混入Al、In、Sn等的复合氧化物的电池(特开昭62-90863号公报);等等。

在电极中使用大范围的碳粉末的实验研究的结果是,吸收和释放锂的能力很大,而且锂释放时的电压接近锂电位,由此可以确认:在碳粉末中石墨粉末可以作为锂二次电池的负极材料,但是仍存在初期充放电特性不充分而得不到高容量电池的问题。

即,对于由含锂的化合物所构成的可再充电的电极和由含碳粉末的电极所构成的电池结构,在初期阶段,在碳材料所吸收的锂不能100%地被释放出来,锂的利用效率恶化而不能得到高容量的电池。换言之,在碳材料中存在很多初期不可逆容量成份(不可逆容量成分=到达碳材料电极的锂吸收容量-来自碳材料电极的锂释放容量)。

具体上是,含碳材料的电极能够吸收、释放每单位重量的锂的容量随着碳材料而大不相同,大约为100mAh/g~300mAh/g的程度。而且,初期充放电时的不可逆容量非常大,对于石墨约为150~600mAh/g,对于由碳黑和铁类触媒等所得到的气相成长碳材料约为1000mAh/g,因而,对于使用了含有这些碳材料的电池,就有因锂的利用效率低而得不到高容量电池的问题。

另一方面,含有作为碱金属和过渡性金属的复合氧化物的 LiCoO_2 和 LiNiO_2 等的电极,其初期充放电时的不可逆容量约为40mAh的程度,锂的利用效率不充分。

而且,在制造片状电极时,由于集电体同电极层的粘结性不充分就会发生剥落,就有片状电极的制造困难,而且,对于使用了粘结

性不充分的片状集电极的电池,就会有因充放电使电极层从集电体上剥落并脱落而发生循环劣化的问题。

本发明的目的是提供一种高容量的锂二次电池,减小锂二次电池的电极在初期充放电时的不可逆容量并提高锂的利用效率,获得优良的初期充放电特性。并且,提供一种循环特性优良的锂二次电池,提高集电体同电极层的粘结性。

本发明人为了解决这些问题而进行了各种研究,其结果是,对于含有锂的可充放电材料的电极,用硅烷耦合剂处理该材料,通过石墨粉末同仿石墨质碳黑的混合就能大幅度减小不可逆容量,在制造片状电极的工序中,通过用硅烷耦合剂处理集电体就能大幅度提高集电体同混合电极层的粘结性,从而完成本发明。

即,本发明由下列所记载的发明构成。

(1)一种锂二次电池,其中包括:锂可多次充电的正·负电极和非水电解质,其特征在于,该电极的至少一个是包含下述(A)、(B)、(C)中任一个的电极;

(A) 用硅烷耦合剂处理碳粉末和粘合剂的复合材料;

(B) 含有石墨粉末70~99重量%和仿石墨质碳黑30~1重量%的混合碳粉末同粘合剂的复合材料;

(C) 用硅烷耦合剂处理锂和过渡性金属的复合氧化物粉末及导电材料粉末与粘合剂的复合材料。

(2)根据(1)所述的锂二次电池,其特征在于,(A)的碳粉末是以薄片状天然石墨粉末或薄片状人造石墨粉末为单一成分或为主要成分的碳粉末。

(3)根据(1)所述的锂二次电池,其特征在于,(B)的石墨粉末

是薄片状天然石墨粉末或薄片状人造石墨粉末,并且该仿石墨质碳黑是这样的碳粉末:在X射线绕射上的光栅面间隔(d_{002})为3.38-3.46Å;微晶厚度(Lc)为50-150Å;纯比重为1.9-2.1;平均一次粒子直径为10-100nm。

(4) 根据(1)所述的锂二次电池,其特征在于,(B)的碳粉末和粘合剂的复合材料是由硅烷耦合剂所处理的材料。

(5) 一种锂二次电池,其中包括:锂可多次充电的正极、锂可多次充电的负极和非水电解液,其特征在于,该负极是包含(1)所述的(A)或(B)的电极。

(6) 一种锂二次电池,其中包括:锂可多次充电的正极、锂可多次充电的负极和非水电解液,其特征在于,该正极是包含(1)所述的(C)的电极。

(7) 一种锂二次电池,其中包括:锂可多次充电的正极、锂可多次充电的负极和非水电解液,其特征在于,该负极是包含(1)所述的(A)或(B)的电极,该正极是包含(1)所述的(C)的电极。

(8) 一种用于锂二次电池的片状电极的制造方法,其中在集电体上形成锂可多次充电的二电极层,其特征在于,在形成电极层之前,包括相继在该表面上涂敷硅烷耦合剂并进行干燥的工序。

(9) 一种锂二次电池,其中包括:锂可多次充电的正极、锂可多次充电的负极和非水电解液,其特征在于,至少该电极的一个是由(8)所述的制造方法所得到的片状电极。

下面对本发明进行详细说明。

首先,对包含(A)的复合材料的电极进行说明。

在本发明的(A)的复合材料中所用的碳粉末,能够通过充放电

吸收·释放锂,可以例举出:天然石墨、人造石墨、焦炭、碳黑、气相生长碳、碳纤维、碳化的有机高分子类化合物的材料、或者把他们进行热处理、混合的材料等的粉末。

特别是,作为用于负极的碳粉末,最好是接近锂电位的,最好是把石墨作为单一成分或主要成分的碳粉末。而且,该石墨最好是 X 射线绕射上的光栅面间隔 d_{002} 为 3.37\AA 以下,纯比重为 2.23 以上的石墨。其中,所谓光栅面间隔 d_{002} 意味着:用 CuK_2 线作为X射线,通过把高纯度硅作为标准物质的X射线绕射法(大谷杉郎,碳纤维, P733-742(1986)近代編集社)所测定的值。

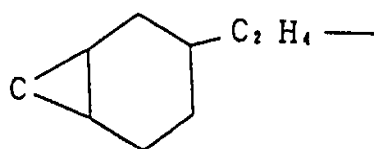
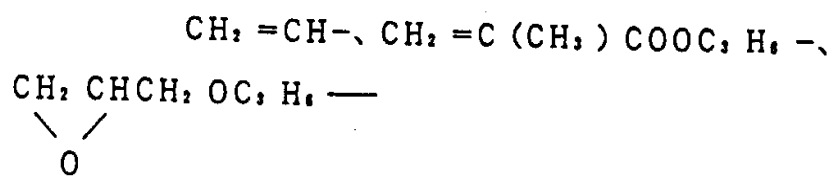
虽然在本发明中所用的碳粉末的颗粒大小没有特别的限制,但通常数均粒径最好是 $10\text{nm}-50\mu\text{m}$ 的程度。

在本发明的(A)的复合材料中所用的粘合剂是为了把碳粉末相互粘结起来,具有粘结效果并且具有对于所使用的非水电解液和正极与负极上的电位的耐压性,虽然没有特别的限制,但也可例举出:如氟树脂及聚乙烯、聚丙烯等。该粘合剂的量,相对于所使用的粉末的总量 100 重量份,最好为 0.1 重量份至 20 重量份的程度。、而且更好为 1 重量份至 10 重量份。

在本发明的(A)的复合材料中所使用的硅烷耦合剂是由通式 1 所表示的材料:



式中,作为Y,可以例举出:



$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5-, \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_5-, \text{NH}_2\text{COCHC}_2\text{H}_5-,$
 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_5-,$
 $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_5-, \text{SHC}_2\text{H}_5-, \text{ClC}_2\text{H}_5-,$
 $\text{CH}_3-, \text{C}_2\text{H}_5-, \text{C}_2\text{H}_5\text{OCONHC}_2\text{H}_5-, \text{OCNC}_2\text{H}_5-,$
 $\text{C}_6\text{H}_5-, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NHC}_2\text{H}_5-, \text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_2\text{H}_5-$ 等。作为X,
 可以例举出: $-\text{OCH}_3, -\text{OC}_2\text{H}_5, -\text{OCOCH}_3, -\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3,$
 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2, -\text{Cl}$ 等的基。

作为硅烷耦合剂,具体地可以例举出:

乙烯基·三乙氧基硅烷、乙烯基·三甲氧基硅烷、乙烯基·
 三氯硅烷、乙烯基·三(2-甲氧基·乙氧基)硅烷、 γ -甲基丙烯氧

基·丙基·三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯氧基·丙基·三乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基·三乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基·三甲氧基硅烷、 N - β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基·三甲氧基硅烷、 N - β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基·三乙氧基硅烷、 γ -脲基丙基·三乙氧基硅烷、 γ -脲基丙基·三甲氧基硅烷、 β -(3,4环氧环己基)乙基·三甲氧基硅烷、 β -(3,4环氧环己基)乙基·三乙氧基硅烷、 γ -缩水甘油氧基丙基·三甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油氧基丙基·三乙氧基硅烷、 γ -巯基丙基·三甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基·三乙氧基硅烷、 γ -氯丙基·三甲氧基硅烷、 γ -氯丙基·三乙氧基硅烷、甲基·三乙氧基硅烷、甲基·三甲氧基硅烷、苯基·三乙氧基硅烷、苯基·三甲氧基硅烷,等等。

其中最好是:乙烯基·三乙氧基硅烷、乙烯基·三甲氧基硅烷、乙烯基·三(乙-甲氧基乙氧基)硅烷、 γ -甲基丙烯氧基·丙基·三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯氧基·丙基·三乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基·三乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基·三甲氧基硅烷、 N - β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基·三甲氧基硅烷、 N - β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基·三乙氧基硅烷、 γ -脲基丙基·三乙氧基硅烷、 γ -脲基丙基·三甲氧基硅烷、 β -(3,4环氧环己基)乙基·三甲氧基硅烷、 β -(3,4环氧环己基)乙基·三乙氧基硅烷、 γ -缩水甘油氧基丙基·三甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油氧基丙基·三乙氧基硅烷。

而且下列的更好:乙烯基·三乙氧基硅烷、乙烯基·三甲氧基硅烷、乙烯基·三(乙-甲氧基乙氧基)硅烷、 γ -甲基丙烯氧基丙基·三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基·三乙氧基硅烷、 N - β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基·三甲氧基硅烷、 γ -脲基丙基·三乙氧基硅烷、

β - (3, 4环氧环己基)乙基·三甲氧基硅烷、 γ - 缩水甘油氧基丙基·三甲氧基硅烷。

虽然通过硅烷耦合剂处理而得到优良效果的机理还不清楚,但被认为是不会变得有助于同锂发生化学反应的电池充放电反应的表面吸附水和表面官能基不是通过提高耐水性(亲油性)而降低了吗!因此,能够预期有相同效果的钛酸盐耦合剂和铝酸盐耦合剂等也是适用的。

虽然在本发明中所使用的硅烷耦合剂的量没有特殊限制,但最好是考虑所使用的碳粉末的表面系数来决定该量。即,硅烷耦合剂,随其种类而不同,估计每1g 大约能覆盖 100m^2 至 600m^2 的面积[为 $S(\text{m}^2/\text{g})$],因而,如果所使用的碳粉末的表面系数为 $A(\text{m}^2/\text{g})$,则每1g碳粉末,把 $A/S(\text{g})$ 的硅烷耦合剂的量作为一个标准。

但是,对于不能由硅烷耦合剂覆盖碳粉末的全部表面积的使用量,能够大幅度减小不可逆容量。如果更详细地说明,硅烷耦合剂的量,相对所使用的碳粉末100重量份,以0.01重量的至20重量份为好,从0.1重量份至10重量份更好,最好是从0.5重量份至5重量份。

尽管对于用硅烷耦合剂来处理(A)的复合材料的碳粉末和粘合剂的方法没有特殊限制,但可以例举出下列方法,作为一个例子,把硅烷耦合剂同水进行反应,把其一部分或全部进行加水分解,在把所需量添加混合到碳粉末之后,进行干燥,同粘合剂混合。而且,在把碳粉末同粘合剂进行混合时,可以添加混合硅烷耦合剂来进行处理。进而,还可以预先添加到粘合剂中,或把粘合剂添加到溶解或分散液等中,可以把碳粉末混合到其中来进行处理。

下面对含有(B)的复合材料的电极进行说明。

在本发明的(B)的复合材料中所使用的石墨粉末应该能够通过充放电来吸收·释放锂,虽然可以是薄片状石墨、纤维状石墨或球状石墨中的任一种,但尤其以薄片状石墨为好,具体的可以例举出薄片状的天然石墨或人造石墨。而且,可以把纤维状石墨和球状石墨混合到薄片状石墨中来使用。

在本发明中所使用的石墨粉末,可以是在X射线绕射上的光栅面间隔 d_{002} 为3.37Å以下而纯比重为2.23以上的石墨材料,最好是在X射线绕射上的光栅面间隔 d_{002} 为3.36Å以下而纯比重为2.24以上的石墨材料。其中,纯比重意味着由JIS R7222所产生的值。

在本发明中所使用的石墨粉末的灰分以0.5重量%以下为好,最好是0.1重量%以下。虽然在天然石墨的情况下是随产地而不同,但由于所含的灰分较大为百分之几以上,因此,可以在2500℃以上最好在2800℃以上的高温中进行处理,从而使灰分成为0.5重量%以下,最好为0.1重量%以下。在此,灰分意味着由JIS M8812所产生的值。

虽然在本发明中所使用的石墨粉末的颗粒大小没有特别的限制,但通常数均粒径最好为1~50 μm 的程度。

在本发明中所使用的仿石墨质碳黑最好是在X射线绕射上的光栅面间隔 d_{002} 为3.38~3.46Å而纯比重为1.9-2.1的材料。而且,该仿石墨质碳黑最好是挥发成分为0.5重量%以下的。在此,挥发成分意味着由JIS M8812所产生的值。而且,仿石墨质碳黑的数均一次粒子直径最好为10-100nm的程度,由氮吸附法所产生的表面系数通常为10-300 m^2/g 的程度。

该仿石墨质碳黑是通过在碳黑中进行石墨化处理而得到的。具体的是,通过在大约1500-3000℃的温度中对碳黑进行热处理,而

得到该仿石墨质碳黑。最好是在大约2500-3000°C中进行热处理。碳黑即使进行这样的石墨化处理也还不能是在X射线绕射上的光栅面间隔 d_{002} 为3.37Å以下而纯比重为2.23以上的石墨材料。作为该仿石墨质碳黑,可以例举出:例如,把以杂酚油、乙烯釜残液油、天然气等为原料的炉黑和以乙炔为原料的乙炔黑等的碳黑在2500-2800°C程度的高温中进行热处理而形成的。不论是否进行石墨化处理,在使用X射线绕射上的光栅面间隔 d_{002} 超过3.46Å的碳黑、纯比重不足1.9的碳黑、挥发成分超过0.5重量%的碳黑的情况下,没有或很少有降低不可逆容量的效果,而且锂释放时的电位不会相对于锂电位变高。

下面对石墨粉末同仿石墨质碳黑的比例进行说明。

石墨粉末同仿石墨质碳黑的配合量是石墨材料70-99重量%而仿石墨质碳黑30-1重量%,以石墨粉末80-97重量%而仿石墨质碳黑20-3重量%为好,最好是石墨粉末90-96重量%而仿石墨质处理碳黑10-4重量%。

如果仿石墨质碳黑的配合量过多,含有(B)的复合材料的电极的放电容量很低,另一方面,如果配合量过少则该电极的不可逆容量就会增加,所以这样过多过少的配合量是不好的。

在(B)的复合材料中所用的粘合剂与在(A)的复合材料中所用的量相同。

而且,最好用硅烷耦合剂处理(B)的复合材料。其中所使用的硅烷耦合剂与在(A)的复合材料中所用的相同。虽然对于硅烷耦合剂的处理方法没有特殊的限制,但可以例举出一个例子,把硅烷耦合剂同水进行反应从而把其一部分或全部加水分解,在把所需量添

加到含有石墨粉末和仿石墨质碳黑中之后,进行干燥,同粘合剂进行混合。而且,在把混合碳粉末同粘合剂进行混合时可以添加混合硅烷耦合剂来进行处理。而且,还可以预先添加到粘合剂中,或把粘合剂添加到溶解或分散液等中,在其中混合碳粉末来进行处理。

下面对包含(C)的复合材料的电极进行说明。作为在本发明的(C)的复合材料中所使用的锂同过渡性金属的复合材料氧化物粉末的该过渡性金属,可以例举出:Co、Ni、Mn、Fe、V、Mo、Ti等。

在本发明的(C)的复合材料中所用的导电材料粉末可以适量混合到锂同过渡性金属的复合氧化物粉末中来提供导电性,虽然对其没有特殊的限制,但可例举出:石墨、乙炔墨和碳黑等的碳粉末,以及在使用的电极电位上的稳定金属粉末。

而且,在本发明的(C)的复合材料中所使用的粘合剂和硅烷耦合剂与在(A)的复合材料中所使用的相同,虽然对硅烷耦合剂的处理方法没有特殊的限制,但也可例举出该方法的一个例子,把硅烷耦合剂同水进行反应从而把其一部分或全部加水分解,在所需量添加混合到含有锂和过渡性金属的复合氧化物粉末同导电材料粉末的混合粉末中之后,进行干燥,同粘合剂进行混合,而且,在把复合氧化物粉末、导电材料粉末和粘合剂进行混合时,可以添加混合硅烷耦合剂来进行处理。可以预先添加到粘合剂中,或者把粘合剂添加到溶解或分散液等中,在其中混合复合氧化物粉末和导电材料粉末。

本发明的锂二次电池是至少一个电极使用了含有上述的(A)、(B)、(C)的复合材料的电极的电池。虽然这些电极可以在锂二次电池的正极、负极中的任一个上使用,便最好还是含有复合材料

(A)或(B)的电极作为锂二次电池的负极使用,而含有复合材料(C)的电极作为锂二次电池的正极使用。

下面对本发明的锂二次电池的电极制造方法进行说明。

复合材料(A)、(B)、(C)可以用均匀混合后加压成型的方法或者使用有机溶剂来做成糊状并在涂敷到集电体上并干燥之后再加压的方法等进行制造。

特别是,对于在集电体上形成锂可多次充电电极层的片状电极的制造方法,在形成电极层之前,最好包括在集电体表面涂敷硅烷耦合剂、并进行干燥的工序。其中所使用的硅烷耦合剂与在复合材料(A)中所用的相同。而且,该集电体可以使用对于正极材料、负极材料和非水电解液在电化学上具有稳定性的某种导体,例如,可以例举出:镍、钛、不锈钢、铜、铝等。

对于在集电体表面上涂敷硅烷耦合剂的方法虽然没有特殊的限制,但也可以例举出该方法的一个例子,把硅烷耦合剂同水进行反应而把其一部分或全部加水分解,把由此得到的溶液涂敷到集电体表面上之后,进行干燥。

其中所用的硅烷耦合剂溶液的浓度以0.01重量%~5重量%的程度为好,最好是0.1重量%~3重量%的程度。

在涂敷硅烷耦合剂之前,如果集电体表面进行预先粗糙面化处理,就会提高粘结效果,这样更好。粗糙面通常以0.1~10 μ m的程度为好。作为粗糙面化处理,可以例举出:机械的研磨法、电解研磨法或化学研磨法。

本发明的锂二次电池最好在至少一个电极上使用由本发明的方法所得到的电极。

作为在本发明的锂二次电池中所使用的非水电解液,最好是把锂盐溶解在高介电常数的有机溶剂中的溶液。虽然对于锂盐的种类没有特殊的限制,但也可以使用例如 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 等。锂盐的浓度通常选择为 0.5mol/l 至 1.5mol/l 的程度。有机溶剂可以是能够溶解锂盐、提供导电性并对所构成的负极材料和正极材料在电化学上具有稳定性的某种物质。可以例举出:例如,乙烯碳酸盐、丙烯碳酸盐、二甲基碳酸盐、二乙基碳酸盐、1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃、乙腈、环丁砜或 γ -丁内脂等。通常,把两种以上进行混合来作为混合溶剂使用。

在本发明的锂二次电池中,除了正极、负极和非水电解液之外,通常要结合具有防止两极接触、保持非水电解液并能通过锂离子的功能的隔离层来使用。作为该隔离层可以例举出:聚乙烯、聚丙烯或聚四氟乙烯等多孔薄膜和无纺织布、纺织布等。该隔离层的厚度最好为 $10\sim 200\mu\text{m}$ 的程度。

本发明的锂二次电池可以为圆筒型、箱型、硬币型、纸型、钮扣型、卡片型等各种形状。

下面,对本发明表示实施例及比较例并具体说明其效果,但本发明不受它们的限制。

实施例1

这样制得碳粉末:对于在 3000°C 中进行热处理的数均粒径为 $10\mu\text{m}$ 、由氮吸附法所产生的表面系数为 $9\text{m}^2/\text{g}$ 、纯比重为 2.26 、X射线绕射上的光栅面间隔 d_{002} 为 3.36\AA 、灰分 0.05 重量%的天然石墨(马达加斯加产)粉末 100 重份,把硅烷耦合剂(日本尤尼卡公司制造,商品名A186)预先分散在纯水中,进行相当于 1 重量份的添加并充分

混合,之后在150°C中进行真空干燥,并用硅烷耦合剂进行处理。

然后这样制得电极:对于上述硅烷耦合剂处理材料97重量份,加入相当于3重量份的把作为粘合剂的N-甲基吡咯烷酮作为溶剂的聚偏二氟乙烯,在充分进行混匀之后,把一部分涂敷压接到不锈钢的网格上然后进行干燥,从而得到含碳粉末26.9mg的电极。

为了评价在此所得到的电极的充放电特性,在相对的极上使用锂箔,把作为非水电解质的高氯酸锂溶解到乙烯碳酸盐(EC)和1,2-二甲氧基乙烷(DME)的等容量混合物中,把该溶液(浓度1mol/l)保持在厚度为175 μ m的聚丙烯制造的隔离物中,以制成用于评价的二次电池。该用于评价的电池的试验前开路电压为2.95V。然后,以恒定电流0.5mA在电极上进行锂的吸收(称为充电)直到电压变为0.00V为止,然后,以恒定电流0.56mA进行从电极上释放锂(称为放电)直到电压变为1.5V为止,对包含有用硅烷耦合剂处理碳粉末和粘合剂的复合材料的电极进行评价。其结果表示在表1中。

实施例2

除了用日本尤尼卡公司制造的商品名 A1160 作为硅烷耦合剂之外,用与实施例1相同的方法制造含有碳粉末27.4mg的电极,之后,进行锂对极的初期充放电试验,其结果表示在表1中。

实施例3

把在实施例1中所用的天然石墨75重量份在2800°C中进行了石墨化处理的纯比重为2.04 X射线绕射上的光栅面间隔 d_{002} 为3.40Å微晶厚度(Lc)为120Å挥发成分为0.1重量% 数均一次粒子直径为66nm及电氮吸附法得到的表面系数为30m²/g的仿石墨质碳黑[东海碳株式会社制、商品名 TB3800] 25重量份、以及把作为粘合

剂的N-甲基吡咯烷酮作为溶剂的聚偏二氟乙烯5.4重量份进行充分均匀混合,之后,把一部分涂敷压接到不锈钢制网格上进行干燥,从而得到含有碳粉末48.7mg的电极。表1表示出进行的与实施例相同的初期充放电试验结果。但是,电压范围为0.00V至0.60V。

实施例4

除了在实施例3中使用95%重量份的天然石墨、5重量份的仿石墨质碳黑和3.7重量份的聚偏二氟乙烯之外,用与实施例3相同的方法制造含有碳粉末49.9mg的电极,然后实施初期充放电试验。其结果表示在表1中。

实施例5

对于由氮吸附法产生的表面系数为 $1\text{m}^2/\text{g}$ 的镍酸锂粉末91重量份和作为导电材料的表面多数为 $60\text{m}^2/\text{g}$ 的乙炔黑6重量份的材料,添加相当于1重量份的下述溶液:把硅烷耦合剂(日本尤尼卡公司制,商品名 A186)以硅烷耦合剂:纯水:乙醇=5:5:90(重量份)充分混合的溶液,在上述材料同上述溶液充分混合后,在 150°C 中进行真空干燥并用硅烷耦合剂进行处理,而得到混合材料。对于该混合材料97重量份,添加混合3重量份的把作为粘合剂的N-甲基吡咯烷酮作为溶剂的聚偏二氟乙烯,然后,涂敷压接到SUS制的网格上进行干燥,从而制成含有镍酸锂43.8mg的电极。

为了评价在此所得到的电极的充放电特性,制成了实施例1 相同的电池,其试验前的开路电压为3.11V。然后,以恒定电流0.5mA进行从电极释放锂(称为充电)直到电压成为4.20V为止,然后以恒定电流0.5mA在电极上进行锂的吸收(称为放电)直到电压成为 2.50V为止。其结果由表1所表示。

实施例6

用与实施例3相同的方法来制造含有天然石墨和仿石墨质碳黑的混合碳粉末25.8mg的电极(1)。

另外,除了用未经硅烷耦合剂处理的混合粉末来代替硅烷耦合剂处理的镍酸锂粉末和乙炔黑的混合粉末之外,用与实施例5 相同的方法制成含有镍酸锂47.9mg的电极(2)。

然后,用在此所得到的电极(1)和电极(2)来制造电解液和隔离物与实施例1相同的电池,该电池的试验前的开路电压为0.12V。然后,把电极(2)作为正极,把电极(1)作为负极,以恒定电流0.5mA 进行充电直到电压成为4.15V为止,然后以恒定电流0.5mA进行放电直到电压成为2.5V为止。其结果表示在表1中。

实施例7

使用实施例4的混合碳粉末来进行与实施例1 相同的硅烷耦合剂处理,制成含有碳粉末26.3mg的硅烷耦合剂处理材料的电极(3)。而且,除了用与实施例6相同的方法来制造含有镍酸锂48.6mg 的电极(4)之外,用与实施例6相同的方法来制造电池并进行充放电试验。其结果表示在表1中。

实施例8

负极集电体,使用10 μ m厚的压延铜箔,用#1200 耐水纸通过研磨对箔的两面进行粗糙面处理,然后进行酒精清洗。在酒精干燥后,把硅烷耦合剂(日本尤尼卡公司制、产品名 A1100)以硅烷耦合剂:纯水:酒精=1:1:98(重量) 来进行混合所得的溶液在铜箔上进行单面涂敷干燥,然后,同样在另一面上进行处理,而得到用硅烷耦合剂处理的集电箔材料。



负极材料,在实施例3中所用的天然石墨85.5重量份和仿石墨质碳黑4.5重量份中加入相当于10重量份的把作为粘合剂的N-甲基吡咯烷酮作为熔剂的聚偏二氟乙烯,并充分进行球磨机混合,从而得到糊状混合物(负极糊)。

用刮刀把负极糊单面涂敷到进行了硅烷耦合剂处理的铜箔上,然后进行50°C真空干燥,在干燥后同样对里面进行涂敷处理,从而得到两面都涂敷了电极材料的薄片。然后,用辊压机以压力和压力700kg//cm²进行压制,从而得到膜厚150 μm、密度1.75g/cc的负极片状电极(5)。表2表示出对该片的粘结性试验结果。

其中,对于粘合性的评价是通过带剥离试验进行的。

带剥离试验的方法是:把片电极的电极层作成100个1mm的方形块状网眼,象这样来形成刻痕,然后把透明胶带压粘在100个块状网眼上,之后,剥离带(连续进行5次),并计数残留在试料侧上的电极数,来评价粘结性。

正极材料,把钴酸锂粉末、作为导电材料的薄片状石墨(龙泽公司制、商品名KS15)、作为粘合剂的聚偏二氟乙烯以重量比91:6:3进行混合后,用与负极相同的方法得到膜厚150 μm、密度3.5g/cc的正极片状电极(6)。

然后,使用在此所得的负极片状电极(5)和正极片状电极(6),层叠成厚度为25 μm的聚丙烯制隔离物,然后,卷成螺旋状,把作为电解液的大氟化磷酸钾(LiPF₆)溶解到乙烯碳酸盐(EC)和二乙基碳酸盐(DEC)的等容量混合物中,把该溶液(浓度1mol/l)浸透,就制成了AA型圆管型电池。在此,所谓AA型电池是由美国ANSI 所称的AA型电池,在JIS C8500中相当于R6。

对于所得到的电池测定初期放电容量和循环性。在此,初期放电容量,由每正极重量的放电容量来计算。循环性是以初期放电容量为1时的40次循环中的容量保持率(%)来进行评价的。表3中表示所得到的结果。

实施例9

除了用仅经过硅烷耦合剂的处理的集电体代替实施例8中的进行了粗糙面化处理和硅烷耦合剂处理的集电体之外,用与实施例8相同的方法制造负极片状电极,然后进行粘结性评价。其结果在表2中表示。

实施例10

除了用平均粒径 $6\mu\text{m}$ 的中间相沥青 球状石墨代替作为负极电极层形成材料的天然石墨和仿石墨质碳黑粉末的混合碳材料之外,用与实施例8相同的方法制造负极片状电极,然后进行粘结性评价。其结果表示在表2中。

实施例11

除了用平均粒径 $15\mu\text{m}$ 的焦炭来代替作为负极电极层形成材料的天然石墨和仿石墨质碳黑粉末的混合碳材料之外,用与实施例8相同的方法制造负极片状电极,然后进行粘结性评价,其结果在表2中表示。

比较例1

除了用含有未经硅烷耦合剂处理的 150°C 真空干燥的天然石墨粉末 27.4mg 的电极来代替实施例1中的进行了硅烷耦合剂处理的天然石墨粉末之外,用与实施例1相同的方法来制造电极,然后进行充放电试验,其结果表示在表1中。



比较例2

除了在实施例3中不用仿石墨质碳黑而用天然石墨100重量份和聚偏二氟乙烯3.1重量份之外,用与实施例3相同的方法来制造包含碳粉末49.0mg的活性物质的电极,然后制成电池并进行充放电试验。其结果表示在表1中。

比较例3

除了在实施例中对天然石墨75重量份、聚偏二氟乙烯6.4重量份和纯比重为1.82X射线绕射光栅面间隙 d_{002} 为3.63Å 挥发成分为0.6重量%数平均一次粒子直径为40nm 由氮吸附法产生的表面系数为 $60\text{m}^2/\text{g}$ 的碳黑(东海碳株式会社 制、商品名TB4500)25重量份不经热处理而原样使用之外,用与实施例3 相同的方法制造包含混合碳粉末45.3mg的电极,然后制成电池并进行充放电试验。其结果在表1中表示。

比较例4

除了用含有52.1mg 的未进行硅烷耦合剂处理的镍酸锂的电极代替实施例5中的包含经过硅烷耦合剂处理的镍酸锂的电极之外,用同样的方法进行充放电试验。其结果表示在表1中。

比较例5

除了用与比较例1相同的方法制造包含天然石墨26.5mg的电极(7);另外,用与实施例6相同的方法制造含有镍碳锂48.7mg的电极(8)之外,用与实施例6相同的方法制造电池并进行充放电试验。其结果表示在表1中。

比较例6

除了用未进行粗糙面化处理和硅烷耦合剂处理的集电体代替

进行了粗糙面化处理和硅烷耦合剂处理的集电体之外,用与实施例8相同的方法制造负极片状电极,然后进行粘结性评价。其结果表示在表2中。对于以实施例8为标准而制造的AA型圆管型电池测定初期放电容量和循环性。所得的结果表示在表3中。

比较例7

除了用只进行了粗糙面化处理的集电体代替进行了粗糙面化处理和硅烷耦合剂处理的集电体之外,用与实施例8相同的方法制造负极片状电极,然后进行粘结性评价。其结果表示在表2中。

比较例8

除了用未进行粗糙面化处理和硅烷耦合剂处理的集电体代替进行了粗糙面化处理和硅烷耦合剂处理的集电体之外,用与实施例10相同的方法制造负极片状电极,然后进行粘结性评价,其结果表示在表2中。

比较例9

除了用未进行粗糙面化处理和硅烷耦合剂处理的集电体代替进行了粗糙面化处理和硅烷耦合剂处理的集电体之外,用与实施例11相同的方法制造负极片状电极,然后进行粘结性评价。其结果表示在表2中。

【表1】

	本发明电极和比较电极	对极	电压范围 (V)		容量 (mAh/g)		
					充电容量	放电容量	不可逆容量
实施例1	硅烷耦合剂处理碳电极	Li	0.0	1.5	388	339	49
实施例2	硅烷耦合剂处理碳电极	Li	0.0	1.5	392	342	50
比较例1	未处理	Li	0.0	1.5	493	314	179
实施例3	混合碳材料电极	Li	0.0	0.6	388	303	85
实施例4	混合碳材料电极	Li	0.0	0.6	402	333	69
比较例2	单独碳材料电极	Li	0.0	0.6	485	320	165
比较例3	混合碳材料比较电极	Li	0.0	0.6	505	272	233
实施例5	硅烷耦合剂处理LiNiO ₂	Li	2.5	4.2	203	179	24
比较例4	未处理LiNiO ₂	Li	2.5	4.2	199	160	39
实施例6	混合碳材料电极	LiNiO ₂	2.5	4.15	395	242	153
实施例7	硅烷耦合剂处理混合碳电极	LiNiO ₂	2.5	4.15	393	259	134
比较例5	单独碳材料电极	LiNiO ₂	2.5	4.15	399	192	207

【0061】

【表2】

	集电体处理内容	粘结性
实施例8	表面粗糙化+硅烷耦合剂处理	100
实施例9	硅烷耦合剂处理	60
比较例6	未处理	30
比较例7	表面粗糙化	30
实施例10	表面粗糙化+硅烷耦合剂处理	100
比较例8	未处理	0
实施例11	表面粗糙化+硅烷耦合剂处理	100
比较例9	未处理	40

【0062】

【表3】

	集电体处理内容	初期放电容量 mAh/g	循环性 %
实施例8	表面粗糙化+硅烷耦合剂处理	122	80.8
比较例6	未处理	122	76.7

发明的效果:

根据本发明,提供一种二次电池的电极以及使用该电极的锂的二次电池,能够减小电极的初期充放电时的不可逆容量,提高锂的利用效率,优化初期充入电特性和循环性。