[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01M 4/02 (2006.01)
H01M 10/40 (2006.01)
H01M 4/58 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480040455.0

[45] 授权公告日 2008 年 9 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 100421285C

[22] 申请日 2004.1.16
[21] 申请号 200480040455.0
[86] 国际申请 PCT/JP2004/000301 2004.1.16
[87] 国际公布 WO2005/069410 日 2005.7.28
[85] 进入国家阶段日期 2006.7.14
[73] 专利权人 日立化成工业株式会社
地址 日本东京都
[72] 发明人 石井义人 须田聪一郎 西田达也
[56] 参考文献
JP2002－175807A 2002.6.21
US5344724A 1994.9.6
CN1244046A 2000.2.9
JP10－236808A 1998.9.8
JP2003－197182A 2003.7.11
JP11－217266A 1999.8.10
审查员 路忠琴
[74] 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司
代理人 钟 晶

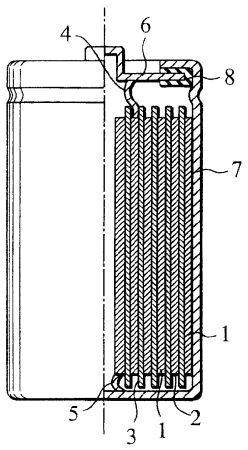
权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 1 页

[54] 发明名称

锂二次电池用负极和锂二次电池

[57] 摘要

本发明提供锂二次电池用负极，其为在集电体上具有含有石墨粒子和有机粘结剂的混合物层的锂二次电池用负极，所测定的该混合物层的 X 射线衍射的衍射强度比(002)/(110)小于等于 500。 本发明还提供具有该锂二次电池用负极和含有锂化合物的正极的锂二次电池。 由此，在提高锂二次电池的负极密度时不会降低快速充放电特性和循环特性，因此可以提供提高了二次电池的单位体积能量密度的高容量锂二次电池。



1．锂二次电池用负极，其为在集电体上具有含有石墨粒子和有机粘结剂的混合物层的锂二次电池用负极，其中所述的石墨粒子的平均粒径为 1～100μm、结晶的 C 轴方向的微晶尺寸 Lc（002）为大于等于 500 埃、比表面积为小于等于 $8m^2/g$、横纵比为小于等于 5，所测定的该混合物层的 X 射线衍射的衍射强度比（002）/（110）小于等于 500。

2．根据权利要求 1 所述的锂二次电池用负极，其中，含有石墨粒子和有机粘结剂的混合物层的密度为 1.5～1.95 g/cm^3。

3．根据权利要求 1 所述的锂二次电池用负极，其中，石墨粒子是由多个扁平状的一次粒子以取向面不平行的状态集合或结合的二次粒子，各个扁平状的一次粒子的大小为 1～100μm 且横纵比小于等于 100。

4．根据权利要求 1 所述的锂二次电池用负极，其中，石墨粒子是通过机械处理改变了粒子形状的粒子。

5、锂二次电池用负极的制造方法，其为制造权利要求 1 所述的锂二次电池用负极的制造方法，其特征为，将平均粒径为 1～80μm、横纵比为 1.2～500 的可以石墨化的骨料或者石墨与可以石墨化的粘合剂混合，粉碎后，将该粉碎物和 1～50 重量%的石墨化催化剂混合，烧成后粉碎而得到石墨粒子，然后在该石墨粒子中加入有机粘结剂和溶剂并混合，将该混合物涂布在集电体上，干燥去除溶剂后，加压进行一体化。

6．石墨粒子，其为锂二次电池用负极中使用的石墨粒子，该锂二次电池用负极具有含有石墨粒子和有机粘结剂的混合物层并且所测定的该混合物层的 X 射线衍射的衍射强度比（002）/（110）小于等于 500，其中，石墨粒子的平均粒径为 1～100μm、结晶的 C 轴方向的微晶尺寸 Lc（002）为大于等于 500 埃、比表面积为小于等于 $8m^2/g$、横纵比为小于等于 5，是由多个扁平状的一次粒子以取向面不平行的状态集合或结合的二次粒子，各个扁平状的一次粒子的大小为 1～100μm 且横纵比小于等于 100。

7．石墨粒子，其为锂二次电池用负极中使用的石墨粒子，该锂二次电池用负极具有含有石墨粒子和有机粘结剂的混合物层，该混合物层的密度为

1.5～1.95 g/cm^3 且所测定的 X 射线衍射的衍射强度比（002）/（110）小于等于 500，其中，石墨粒子的平均粒径为 1～100μm、结晶的 C 轴方向的微晶尺寸 Lc（002）为大于等于 500 埃、比表面积为小于等于 8m^2/g、横纵比为小于等于 5，是由多个扁平状的一次粒子以取向面不平行的状态集合或结合的二次粒子，各个扁平状的一次粒子的大小为 1～100μm 且横纵比小于等于 100。

8．锂二次电池，其具有含有锂化合物的正极和权利要求 1 所述的锂二次电池用负极。

9．锂二次电池，其具有含有锂化合物的正极和通过权利要求 5 所述的制造方法制作的锂二次电池用负极。

10．锂二次电池，其具有含有锂化合物的正极和使用了权利要求 6 所述的石墨粒子的锂二次电池用负极。

11．根据权利要求 8 所述的锂二次电池，其中，所述锂化合物至少含有 Ni。

12．根据权利要求 9 所述的锂二次电池，其中，所述锂化合物至少含有 Ni。

13．根据权利要求 10 所述的锂二次电池，其中，所述锂化合物至少含有 Ni。

14．锂二次电池，其具有含有锂化合物的正极和使用了权利要求 7 所述的石墨粒子的锂二次电池用负极。

15．根据权利要求 14 所述的锂二次电池，其中，所述锂化合物至少含有 Ni。

锂二次电池用负极和锂二次电池

技术领域

本发明涉及锂二次电池用负极和锂二次电池。特别涉及适用于便携式机器、电动汽车、电力贮藏等用途的，高容量且快速充放电特性和循环特性优良的锂二次电池和用于其中的负极。

背景技术

以往的锂二次电池的负极，可以举出例如天然石墨粒子、将焦碳进行石墨化的人造石墨粒子、将有机高分子材料、沥青等进行石墨化的人造石墨粒子、将这些粉碎后的石墨粒子、将中间相碳进行石墨化的球状石墨。这些石墨粒子与有机粘结剂和有机溶剂混合后，形成石墨糊，将该石墨糊涂布在铜箔表面，干燥溶剂，即成为锂二次电池用负极来使用。

例如日本特公昭 62-23433 号公报中公开，在负极使用石墨解决了由于锂的枝状结晶引起的内部短路的问题，实现了循环特性的改善。

但是，生长有石墨结晶的天然石墨，由于在 C 轴方向结晶的层间结合力比结晶的面方向的结合力弱，经过粉碎石墨的层间结合被切断，成为横纵比大的所谓鳞状的石墨粒子。鳞状石墨由于横纵比大，在与粘合剂混练并在集电体上涂布制作电极时，鳞状石墨粒子在集电体的面方向上取向，结果是不仅充放电容量、快速充放电特性易于下降，而且还产生电极内部的破坏，这种破坏是由于在石墨结晶中锂的反复吸附和解吸使得 C 轴方向膨胀和收缩而引起的，不仅有循环特性下降的问题，而且如果负极密度大于 1.45g/cm^3，还会有在负极石墨中锂的吸附和解吸变得困难、快速充放电特性、单位重量的负极的放电容量、循环特性也降低的问题。

另一方面，对于锂二次电池，如果提高负极密度，则可以期待单位体积的能量密度会增大。因此，为了提高锂二次电池的单位体积的能量密度，要求一种在提高负极密度时快速充放电特性和循环特性不会降低的负极。

鉴于上述问题，本发明提供适用于快速充放电特性、循环特性优良的锂二次电池的负极，而且提供适用于高容量锂二次电池的负极。

发明内容

（1）本发明涉及锂二次电池用负极，其为在集电体上具有含有石墨粒子和有机粘结剂的混合物层的锂二次电池用负极，所测定的该混合物层的X射线衍射的衍射强度比（002）/（110）小于等于500。

（2）另外，本发明还涉及如（1）所述的锂二次电池用负极，其中，含有石墨粒子和有机粘结剂的混合物层的密度为1.50～1.95g/cm^3。

（3）另外，本发明还涉及如（1）或（2）所述的锂二次电池用负极，其中，石墨粒子的平均粒径为1～100μm，结晶的C轴方向的微晶尺寸Lc（002）为大于等于500埃。

（4）本发明还涉及具有如（1）～（3）中的任何一项所述的锂二次电池用负极和含有锂化合物的正极的锂二次电池。

（5）而且，本发明还涉及如（4）所述的锂二次电池，其中，锂化合物至少含有Ni。

附图说明

图1是显示本发明的锂二次电池的一个例子的部分截面的正面概略图。

图2是本发明的实施例中，用于测定充放电容量和放电容量维持率的锂二次电池的概略图。

图中，1 正极， 2 负极， 3 隔板，4 正极片，5 负极片，6 正极盖，7 电池罐，8 垫圈，9 玻璃池，10 电解液，11 试样电极（负极），12 隔板，13 对电极（正极），14 参比电极。

具体实施方式

本发明的锂二次电池用负极，是在集电体上具有含有石墨粒子和有机粘结剂的混合物层的二次粒子电池，其特征为，含有石墨粒子和有机粘结剂的混合物层，用X射线衍射测定的衍射强度比（002）/（110）小于等于500。所述的衍射强度比（002）/（110）优选为10～500，更优选10～400，进一步优选10～300，尤其优选50～200的范围。如果衍射强度比（002）/（110）超过500，则制作的锂二次电池的快速充放电特性和循环特性降低。

这里，石墨粒子和有机粘结剂的混合物层的衍射强度比（002）/（110），可以通过用以 CuKα 射线为 X 射线源的 X 射线衍射，对石墨粒子和有机粘结剂的混合物层的表面进行测定，从在衍射角 2θ＝26～27 度附近检测出的（002）面衍射峰和在衍射角 2θ＝70～80 附近检测出的（110）面衍射峰的强度，按照下列（1）式计算得到。

（002）面衍射峰强度/（110）面衍射峰强度 ……（1）式

其中，可以通过例如适度调整石墨粒子的粒径、制作负极时的挤压压力、石墨粒子的原料的热膨胀系数等，使得衍射强度比（002）/（110）小于等于 500。也可以通过适度调整石墨粒子内部的细孔数，通过抑制在制作负极时的粒子的形状变化、破损等，来调整。

本发明的锂二次电池用负极中，集电体上的含有石墨粒子和有机粘结剂的混合物层的密度优选为 1.50～1.95g/cm^3。所述密度更优选 1.55～1.90g/cm^3，进一步优选 1.60～1.85g/cm^3，尤其优选 1.65～1.80g/cm^3 。

通过提高本发明的负极上的集电体上的含有石墨粒子和有机粘结剂的混合物层的密度，可以提高使用该负极而得到的锂二次电池的单位体积能量密度。如果所述含有石墨粒子和有机粘结剂的混合物层的密度小于 1.50g/cm^3，则所得到的锂二次电池的单位体积能量密度有变小的倾向。另一方面，如果所述含有石墨粒子和有机粘结剂的混合物层的密度超过 1.95g/cm^3，则在制作锂二次电池时不仅电解液的注液性有变差的倾向，而且所制作的锂二次电池的快速充放电特性和循环特性也有降低的倾向。

这里，所述的含有石墨粒子和有机粘结剂的混合物层的密度，可以从含有石墨粒子和有机粘结剂的混合物层的重量和体积的测定值计算得到。

一体化后的该含有石墨粒子和粘结剂的混合物层的密度，可以通过例如一体化成形时的压力、辊式压制机等装置的留空量等适度调整。

本发明中使用的石墨粒子的结晶的 C 轴方向的微晶的大小 Lc（002）优选大于等于 500 埃，更优选大于等于 800 埃，特别优选 1000～10000 埃。如果 C 轴方向的微晶的大小 Lc（002）不足 500 埃，则放电容量有降低的倾向。

另外，石墨粒子的结晶的层间距 d（002）优选小于等于 3.38 埃，更优选小于等于 3.37 埃，特别优选小于等于 3.36 埃。另外，优选接近完全的石墨

结构。如果结晶的层间距 d（002）超过 3.38 埃，则放电容量有降低的倾向。上述的 Lc（002）和 d（002）可以由 X 射线广角衍射来测定。

另外，本发明的锂二次电池用负极中使用的石墨粒子，只要使得负极的石墨粒子和有机粘结剂的混合物层用 X 射线衍射测定的衍射强度比（002）/（110）小于等于 500 即可，例如可以使用鳞状石墨、球状石墨、鳞状石墨经过机械处理改变粒子形状的石墨，也可以使用多种材料的混合物，但优选使用将多个扁平状一次粒子以取向面不平行的状态集合或结合的二次粒子的石墨粒子。这些可以单独使用，也可以组合使用两种或两种以上。

本发明的扁平状粒子是指具有长轴和短轴的形状的粒子，不是完全的球状的粒子。例如包括鳞状、鳞片状、部分的块状等形状的粒子。石墨粒子中，多个扁平状的粒子的取向面不平行是指如下状态：以各自粒子的形状中的扁平面，即最接近平面的面作为取向面时，多个扁平状的粒子集合或结合成为各自的配向面并不在一定的方向上一致，来形成石墨粒子。

这里所说的结合是指，通过例如将沥青、焦油等粘合剂进行碳化而得到的碳质，粒子相互进行化学结合的状态；而集合是指粒子相互间虽然不是化学结合，但由于其形状等原因，在制作负极的过程中也保持其集合体形状的状态。从机械强度的方面优选结合的粒子。

另外，本发明中使用的石墨粒子，优选横纵比为小于等于 5，更优选 1.2～5，特别优选 1.2～3，尤其优选 1.3～2.5。横纵比小于等于 5 的石墨粒子，可以是将多个一次粒子集合或者结合成为二次粒子的石墨粒子，另外也可以是对一个粒子施加机械力使之转变为横纵比小于等于 5 的形状的石墨粒子，而且，也可以是组合这些制作的石墨粒子。

如果横纵比超过 5，则负极的含有石墨粒子和有机粘结剂的混合物层用 X 射线衍射测定的衍射强度比（002）/（110）有易于增大的倾向，结果是所得的锂二次电池的快速充放电特性和循环特性有降低的倾向。另一方面，如果该横纵比小于 1.2，由于粒子间的接触面积减少，所制作的负极的导电性有下降的倾向。

其中，当石墨粒子的长轴方向的长度为 A、短轴方向的长度为 B 时，用 A/B 表示横纵比。本发明中的横纵比是由电子显微镜将石墨粒子放大，任意

选择 10 个石墨粒子，边改变电子显微镜的观察角度边测定 A/B，取其平均值。当石墨粒子是例如鳞片状、板状、块状等具有厚度方向的情况时，以厚度作为短轴方向的长度 B。

在本发明中使用的石墨粒子，在制作负极的过程中，优选该石墨粒子的形状变化和破坏等少，耐受机械处理的石墨粒子。如果发生石墨粒子的形状变化、破坏等，则受到比表面积增大和在电极上石墨粒子取向等原因，负极的含有石墨粒子和有机粘结剂的混合物层用 X 射线衍射测定的衍射强度比（002）/（110）有易于增大的倾向，结果是所得的锂二次电池的充放电效率、热稳定性、快速充放电特性和循环特性有降低的倾向。

在石墨粒子以多个粒子的集合体或者结合体存在的情况下，石墨粒子的一次粒子是指例如通过扫描电子显微镜（SEM）等观察时确认的粒子单元。另外，二次粒子是指该一次粒子集合或者结合而形成的块体。

就一个二次粒子来说，扁平状一次粒子的集合或者结合的数量，优选为大于等于 3 个，更优选大于等于 5 个。就各个扁平状一次粒子的大小来说，优选含有粒径为 1～100μm 的粒子，更优选 5～80μm 的粒子，特别优选 5～50μm 的粒子，优选小于等于集合或结合这些而成的二次粒子的平均粒径的 2/3。另外，各个扁平状一次粒子的横纵比优选小于等于 100，更优选小于等于 50，特别优选小于等于 20。上述的一次粒子的横纵比优选以 1.2 作为下限，并优选不是球状。

而且，二次粒子的比表面积优选小于等于 $8m^2/g$，更优选小于等于 $5m^2/g$。如果使用比表面积小于等于 $8m^2/g$ 的二次粒子作为石墨粒子来用于负极，则可以提高得到的锂二次电池的快速充放电特性和循环特性，同时，可以降低第一次循环的不可逆容量。如果比表面积大于 $8m^2/g$，所得到的锂二次电池的第一次循环的不可逆容量有增大的倾向，能量密度减小，而且制作负极时需要更多的粘结剂。从所得锂二次电池的快速充放电特性、循环特性更加良好的角度考虑，比表面积进一步优选为 1.5～$5m^2/g$，特别优选为 2～$5m^2/g$。比表面积的测定，可以通过例如采用氮气吸附的 BET 法进行。

对于本发明的锂二次电池用负极的制造方法没有特别的限定，例如可以这样制作：至少将可以石墨化的骨料或者石墨与可以石墨化的粘合剂相混合，

粉碎后，将该粉碎物与1～50重量%石墨化催化剂相混合，烧成而得到石墨粒子，然后在该石墨粒子中加入有机粘结剂和溶剂进行混合，将该混合物涂布在集电体上，干燥除去溶剂后，加压进行一体化。

可以石墨化的骨料可以使用例如焦碳、树脂的碳化物等，但优选可以石墨化的粉末材料。其中，优选针状焦等易于石墨化的焦碳粉末。作为骨料使用的焦碳，优选热膨胀系数为0.9×10^{-6}～7.0×10^{-6}/℃，更优选1.0×10^{-6}～6.5×10^{-6}/℃，进一步优选1.2×10^{-6}～6.0×10^{-6}/℃，尤其优选2.0×10^{-6}～6.0×10^{-6}/℃。热膨胀系数如果小于0.9×10^{-6}/℃，则制作的锂二次电池用负极的集电体上的含有石墨粒子和有机粘结剂的混合物层用X射线衍射测定的衍射强度比（002）/（110）有增大的倾向。如果热膨胀系数超过7.0×10^{-6}/℃，则制作的锂二次电池的充放电容量有降低的倾向。另外石墨可以采用天然石墨粉末、人造石墨粉末等，但优选粉末状。可以石墨化的骨料或者石墨的粒径，优选小于制作的石墨粒子的粒径，更优选平均粒径为1～80μm，进一步优选5～50μm。另外，可以石墨化的骨料或者石墨的横纵比，优选为1.2～500的范围，更优选1.5～300的范围，进一步优选1.5～100的范围，尤其优选2～50的范围。此时的横纵比的测定按照与上述同样的方法进行。如果可以石墨化的骨料或者石墨的横纵比超过500，则负极的含有石墨粒子和有机粘结剂的混合物层用X射线衍射测定的衍射强度比（002）/（110）有增大的倾向，如果小于1.2，则单位重量的石墨粒子的放电容量有降低的倾向。

粘合剂优选例如焦油、沥青、热固性树脂、热塑性树脂等有机材料。粘合剂的配合量优选相对于可以石墨化的骨料或石墨为添加5～80重量%，更优选添加10～80重量%，进一步优选添加20～80重量%，尤其优选添加30～80重量%。如果粘合剂的量过多或者过少，制作的石墨粒子的横纵比和比表面积有易于增大的倾向。对粘合剂与可以石墨化的骨料或者石墨的混合方法没有特别限制，例如可以使用捏合机等进行。另外，优选在粘合剂的软化点或其以上的温度进行混合。具体而言，当粘合剂为焦油、沥青等时，优选为50～300℃，热固性树脂时优选为20～180℃。

然后，粉碎上述混合物，将该粉碎物与石墨化催化剂相混合。优选该粉碎物的粒径为1～100μm，更优选5～80μm，进一步优选5～50μm，尤其优

选 10～30μm。

如果该粉碎物的粒径超过 100μm，则得到的石墨粒子的比表面积有增大的倾向，如果不足 1μm，则负极的含有石墨粒子和有机粘结剂的混合物层用 X 射线衍射测定的衍射强度比（002）/（110）有增大的倾向。另外，该粉碎物的挥发成分优选为 0.5～50 重量%，更优选 1～30 重量%，特别优选 5～20 重量%。挥发成分可以从例如将该粉碎物在 800℃下加热 10 分钟时的重量减少值求出。与该粉碎物相混合的石墨化催化剂只要是具有石墨化催化剂功能的即可，没有特别限定，例如可以使用铁、镍、钛、硅、硼等金属、它们的碳化物、氧化物等石墨化催化剂。其中，优选铁或硅的化合物。另外化合物的化学结构优选为碳化物。这些石墨化催化剂的添加量，当与石墨化催化剂相混合的粉碎物和石墨化催化剂的总量为 100 重量%时，优选为 1～50 重量%，更优选 5～30 重量%，特别优选 7～20 重量%。如果，石墨化催化剂的量不足 1 重量%，则不仅制作的石墨粒子的结晶的生长变差而且还有比表面积增大的倾向。另外如果超过 50 重量%，则制作的石墨化粒子中易于残存石墨化催化剂。使用的石墨化催化剂优选为粉末状，优选平均粒径为 0.1～200μm 的粉末状，更优选 1～100μm，特别优选 1～50μm。

之后，烧成上述混合物，进行石墨化处理，但也可以在烧成之前，通过挤压等将上述粉碎物和石墨化催化剂的混合物成形为规定形状后再进行烧成。这时的成形压力优选为 1～300MPa 左右。烧成优选在所述的混合物难于氧化的条件下进行，可以举出例如在氮气气氛中、氩气气氛中、真空中、自挥发性气氛中烧成的方法。石墨化的温度优选在 2000℃或以上，更优选 2500℃或以上，进一步优选 2700℃或以上，特别优选 2800～3200℃。如果石墨化的温度低，则石墨的结晶的生长较差，有放电容量降低的倾向，同时添加的石墨化催化剂也有易于残存于制作的石墨粒子中的倾向。如果石墨化催化剂在制作的石墨粒子中残存较多，则石墨粒子单体重量的放电容量有降低的倾向。如果石墨化的温度过高，则有石墨升华的倾向。当烧成是以通过挤压等成形为规定形状的成形体的形态进行时，优选石墨化后的成形物的表观密度小于等于 1.65g/cm^3，更优选小于等于 1.55g/cm^3，进一步优选小于等于 1.50g/cm^3，尤其优选小于等于 1.45g/cm^3。另外，作为下限，优选大于等于 1.00g/cm^3。

如果石墨化后的成形物的表观密度超过 1.65g/cm^3，则制作的石墨粒子的比表面积有增大的倾向。另外，如果石墨化后的成形物的表观密度小于 1.00g/cm^3，则不仅所得的负极的含有石墨粒子和有机粘结剂的混合物层的（002）/（110）有增大的倾向，而且石墨化后的成形物的使用性有降低的倾向。而且，石墨化时熔炉填充重量减少，所以石墨化处理效率有变差的倾向。此外，石墨化后的成形物的表观密度可以由石墨化后的成形物的重量和体积的测定值来计算出。该石墨化后的成形物的表观密度，可以通过适度调整例如与上述石墨化催化剂相混合的粉碎物的粒径以及由挤压等成形为规定形状时的压力等来变更。

接下来，进行粉碎，调整粒度，制成用于形成负极的石墨粒子。对粉碎的方法没有特别限定，可以举出例如喷射式粉碎机、锤击式粉碎机、针磨机等的冲击粉碎方式等。粉碎后的石墨粒子的平均粒径，优选为 1～100μm，更优选 5～50μm，特别优选 10～30μm。如果平均粒径超过 100μm，则所制作的负极的表面易于形成凹凸，结果导致制作的锂二次电池易于形成微短路，循环特性有降低的倾向。

其中，本发明中的平均粒径可以由例如激光衍射式粒度分布仪来测定。

所得到的上述石墨粒子，与有机粘结剂和溶剂相混练而制作混合物，适度调整粘度后，在集电体上涂布，干燥后，与该集电体一起加压一体化，形成负极。

上述负极，在不妨碍本发明的效果的范围内，在集电体与含有石墨粒子和有机粘结剂的混合物层之间，也可以存在用于接合二者的层等。

有机粘结剂可以举出例如聚乙烯、聚丙烯、乙烯－丙烯三元共聚物、丁二烯橡胶、丁苯橡胶、丁基橡胶、离子传导率高的高分子化合物等。这些可以单独使用，也可以组合使用两种或两种以上。

上述离子传导率高的高分子化合物，例如可以使用聚偏氟乙烯、聚环氧乙烷、聚表氯醇、聚磷氮烯、聚丙烯腈等。

石墨粒子和有机粘结剂的混合比例，相对于石墨粒子 100 重量份，优选使用有机粘结剂 0.5～20 重量份。

对于溶剂，没有特别限制，可以举出例如 N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基

甲酰胺、异丙醇、水等。当使用水作为溶剂时，优选与增稠剂并用。对于溶剂的量没有特别的限制，只要调整到所希望的粘度即可，相对于混合物 100 重量份，优选使用 30～70 重量份。这些可以单独使用，也可以组合使用两种或两种以上。

集电体可以使用例如镍、铜等的箔、网等金属集电体。关于一体化，可以采用碾压、挤压等成形法进行，或者也可以将这些组合来进行一体化。进行该一体化时的压力优选为 1～200MPa 左右。

这样得到的负极，可以用于锂二次电池中。本发明的锂二次电池是具有含有锂化合物的正极和上述本发明的负极的电池，例如通过将正极和负极隔着隔板对置地配置，并且注入电解液即可获得，与使用以往负极的锂二次电池相比，容量高，循环特性、快速充放电特性优良。

本发明中的锂二次电池的正极含有锂化合物，但对其材料没有特别限定，例如可以单独或混合使用 $LiNiO_2$、$LiCoO_2$、$LiMn_2O_4$ 等。另外，也可以使用由异质元素取代了一部分 Co、Ni、Mn 等元素的锂化合物。从本发明中制作的锂二次电池的能量密度的角度考虑，优选至少含有 Co 的锂化合物，更优选至少含有 Ni 的锂化合物。而且本发明中的锂二次电池中所使用的正极中特别优选至少含有 Co 和 Ni。含有 Co 和 Ni 的正极，可以是 $LiNiO_2$、$LiCoO_2$ 的混合物，也可以是取代了 Ni 元素和/或 Co 元素的锂化合物。通常在正极使用含有 Ni 的锂化合物的锂二次电池，产生放电电压下降的问题，但是将上述正极与本发明的负极组合来制作的锂二次电池，由于可以抑制放电电压降低，且可以提高能量密度，因而是优选的。

锂二次电池除了正极和负极以外，通常还包括含有锂化合物的电解液。作为电解液，例如可以使用将 $LiClO_4$、$LiPF_6$、$LiAsF_6$、$LiBF_4$、$LiSO_3CF_3$、CH_3SO_3Li、CF_3SO_3Li 等锂盐，在碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸亚丙酯、乙腈、丙腈、二甲氧基乙烷、四氢呋喃、γ-丁内酯等非水溶剂中溶解而得到的所谓的有机电解液、固体或者凝胶状的所谓聚合物电解质。可以单独使用这些，也可以组合两种或以上来使用。

此外，电解液中，优选少量添加在锂二次电池的首次充电时显示分解反应的添加剂。添加剂可以是碳酸乙烯撑酯、联苯、丙磺酸内酯等，添加量优

选为 0.01～5 重量%。

隔板可以使用例如聚乙烯、聚丙烯等以聚烯烃为主要成分的无纺布、织物、微孔薄膜或者这些的组合。从制作的锂二次电池的快速充放电特性、循环特性方面考虑，优选体积空隙率大于等于 80%的微孔薄膜。另外，厚度优选为 5～40μm，更优选 8～30μm，特别优选 10～25μm。如果厚度不足 5μm，则制作的锂二次电池的热稳定性有降低的倾向，如果超过 40μm，则能量密度、快速充放电特性有下降的倾向。其中，当制作的锂二次电池为正极和负极不直接接触的结构时，并非必需使用隔板。

图 1 是圆筒形锂二次电池的一例的部分截面的正面概要图。图 1 所示的圆筒形锂二次电池，将加工成薄板状的正极 1 和同样加工的负极 2 隔着聚乙烯微孔膜等隔板 3 重叠并卷绕，将其插入到金属制等电池罐 7 中，然后密闭化。正极 1 通过正极片 4 与正极盖 6 相接合，负极 2 通过负极片 5 与电池底部相接合。正极盖 6 由垫圈 8 固定在电池罐（正极罐）7 上。

实施例

以下，说明本发明的实施例。

实施例 1

将平均粒径 10μm 的焦碳粉末 50 重量份和煤焦油沥青 30 重量份在 230℃混合 2 小时。然后，把该混合物粉碎成平均粒径 25μm 后，用搅拌机混合将该粉碎物 80 重量份和平均粒径 25μm 的碳化硅 20 重量份，将该混合物装入模具中，在 100MPa 进行压缩成形，成形为立方体。对于该成形体在氮气气氛中在 1000℃进行热处理后，进一步在氮气气氛中在 3000℃进行热处理，得到石墨成形体。再将该石墨成形体粉碎，得到石墨粒子。对于得到的石墨粒子进行如下测定。（1）用激光衍射式粒度分布仪测定平均粒度，（2）BET 法测定比表面积，（3）横纵比（10 个的平均值），（4）X 射线广角衍射测定结晶的层间距 d（002），以及（5）结晶的 C 轴方向的微晶尺寸 Lc（002）。将这些测定值示于表 1。

平均粒径是利用激光衍射式粒度分布仪（株式会社岛津制作所生产，制品名 SALD－3000）测定的 50%D 的粒径的平均粒径。层间距 d（002）是使用 X 射线衍射装置，由 Ni 滤波器对 Cu-Kα 线进行单色化后，以高纯度硅作

为标准物质测定出来的。比表面积是使用 micromeritics 公司的制品 ASAP 2010 由多点法测定液氮温度下的氮气吸附，用 BET 法计算出。

然后，在所得的石墨粒子 90 重量%中，加入溶解在 N-甲基-2-吡咯烷酮中的有机粘结剂聚偏氟乙烯（PVDF），后者的固形成分为 10 重量%，进行混练，制作石墨糊。将该石墨糊涂布于厚度为 10μm 的压延铜箔上，在 120℃下干燥除去 N-甲基-2-吡咯烷酮，在 10MPa 下垂直挤压来压缩，得到试样电极（负极）。测定该试样电极（负极）的（6）石墨粒子和 PVDF 的混合物层的密度，结果为 1.20g/cm^3，厚度为 96μm。由 X 射线衍射装置，测定所得试样电极（负极）的石墨粒子和有机粘结剂的混合物层的（002）和（110）衍射峰，由各峰的强度测定（7）（002）/（110）强度比。其结果也列入表 1 中。其中（4）、（5）、（7）的 X 射线衍射中，X 射线源为 CuKα 线/40KV/20mA，步长为 0.02°。

将制作的试样电极（负极）冲切成 2cm^2 大小，由 3 端子法进行恒电流的充放电，如下进行充放电容量和放电容量维持率的测定。在图 2 表示本测定中使用的锂二次电池的概略图。试样电极（负极）的评价如图 2 所示，在烧杯形的玻璃池 9 中加入电解液 10，电解液 10 是在碳酸亚乙酯（EC）和碳酸甲乙酯（MEC）（EC 和 MEC 的体积比为 1：2）的混合溶剂中以 1mol/L 的浓度溶解了 $LiPF_6$ 的溶液。层叠配置试样电极（负极）11、隔板 12 和对电极（正极）13，并且从上方悬吊参比电极 14，制作模型电池。其中对电极（正极）13 和参比电极 14 中使用金属锂，隔板 12 中使用聚乙烯微孔膜。使用所得的模型电池，在试样电极（负极）11 和对电极（正极）13 之间，相对于试样电极（负极）的面积，以 0.2mA/cm^2 的恒电流充电至 0V（V vs. Li/Li+），然后在 0.2mA/cm^2 的恒电流下进行放电试验至 1V（V vs. Li/Li+），测定（8）单位体积的放电容量。

以同样的方法反复充放电循环 100 次，测定（9）以第一次循环的放电容量为 100 时的放电容量维持率。

另外，以 0.2mA/cm^2 的恒电流充电至 0V（V vs. Li/Li+），然后以 6.0mA/cm^2 的恒电流下放电至 1V（V vs. Li/Li+），测定（10）以 0.2mA/cm^2 恒电流放电时的放电容量为 100 时的放电容量维持率。

各测定结果也列入表 1。

实施例 2

垂直挤压的压力由 23MPa 代替 10MPa，使得石墨粒子和 PVDF 的混合物层的密度为 1.45g/cm^3 以外，其他与实施例 1 相同来制作试样电极（负极），由与实施例 1 相同的方法，测定（002）/（110）强度比、单位体积的放电容量、循环 100 次后的放电容量维持率、放电电流 6.0mA/cm^2 时的放电容量维持率。测定结果也列入表 1。

实施例 3

垂直挤压的压力为 31MPa，使得石墨粒子和 PVDF 的混合物层的密度为 1.55g/cm^3 以外，其他与实施例 1 相同来制作试样电极（负极），由与实施例 1 相同的方法，测定（002）/（110）强度比、单位体积的放电容量、循环 100 次后的放电容量维持率、放电电流为 6.0mA/cm^2 时的放电容量维持率。测定结果也列入表 1。

实施例 4

垂直挤压的压力为 50MPa，使得石墨粒子和 PVDF 的混合物层的密度为 1.65g/cm^3 以外，其他与实施例 1 相同来制作试样电极（负极），由与实施例 1 相同的方法，测定（002）/（110）强度比、单位体积的放电容量、循环 100 次后的放电容量维持率、放电电流为 6.0mA/cm^2 时的放电容量维持率。测定结果也列入表 1。

实施例 5

垂直挤压的压力为 85MPa，使得石墨粒子和 PVDF 的混合物层的密度为 1.75g/cm^3 以外，其他与实施例 1 相同来制作试样电极（负极），由与实施例 1 相同的方法，测定（002）/（110）强度比、单位体积的放电容量、循环 100 次后的放电容量维持率、放电电流为 6.0mA/cm^2 时的放电容量维持率。测定结果也列入表 1。

实施例 6

垂直挤压的压力为 143MPa，使得石墨粒子和 PVDF 的混合物层的密度为 1.85g/cm^3 以外，其他与实施例 1 相同来制作试样电极（负极），由与实施例 1 相同的方法，测定（002）/（110）强度比、单位体积的放电容量、循环

100 次后的放电容量维持率、放电电流为 6.0mA/cm^2 时的放电容量维持率。测定结果也列入表 1。

实施例 7

将中国产天然石墨由喷射式粉碎机粉碎，制作鳞片状天然石墨粒子。

测定该石墨粒子的平均粒径、比表面积、横纵比、d（002）、Lc（002）的测定结果也列入表 1 中。使用该石墨粒子，垂直挤压压力为 2MPa，使得石墨粒子和 PVDF 的混合物层的密度为 1.00g/cm^3，除此之外按照与实施例 1 相同的方法来制作试样电极（负极）。由与实施例 1 相同的方法，测定（002）/（110）强度比、单位体积的放电容量、循环 100 次后的放电容量维持率、放电电流为 6.0mA/cm^2 时的放电容量维持率。测定结果也列入表 1。

比较例 1

垂直挤压的压力为 27MPa，使得石墨粒子和 PVDF 混合物层的密度为 1.50g/cm^3，除此之外按照与实施例 7 同样的方法制作试样电极（负极），由与实施例 1 相同的方法，测定（002）/（110）强度比、单位体积的放电容量、循环 100 次后的放电容量维持率、放电电流为 6.0mA/cm^2 时的放电容量维持率。测定结果也列入表 1。

比较例 2

垂直挤压的压力为 42MPa，使得石墨粒子和 PVDF 混合物层的密度为 1.65g/cm^3，除此之外与实施例 7 同样的方法制作试样电极（负极），由与实施例 1 相同的方法，测定（002）/（110）强度比、单位体积的放电容量、循环 100 次后的放电容量维持率、放电电流为 6.0mA/cm^2 时的放电容量维持率。测定结果也列入表 1。

表 1

	石墨种类	平均粒径(μm)	比表面积(m^2/g)	横纵比	d(002)（A）	Lc(002)（A）	电极密度(g/cm^3)	X 射线衍射强度比(002)/(110)	单位体积的放电容量(mAh/cm^3)	循环 100 次后的放电容量维持率(%)	6.0mA/cm^2 放电时的放电容量维持率(%)
实施例 1	人造石墨	25	2.9	1.3	3.359	大于等于 1000	1.20	98	426	95	96
实施例 2							1.45	126	516	94	93
实施例 3							1.55	138	544	93	88
实施例 4							1.65	170	574	89	85
实施例 5							1.75	188	593	82	83
实施例 6							1.83	198	604	78	80
实施例 7	天然石墨	26	8.6	15	3.355	大于等于 1000	1.00	205	361	91	92
比较例 1							1.50	680	483	65	70
比较例 2							1.65	835	497	50	43

由表 1 可知，本发明的锂二次电池用负极，容量高，循环特性和快速充放电特性优良，适合用于锂二次电池。

产业上利用的可能性

根据本发明，可以获得循环特性、快速充放电特性优良的锂二次电池用负极，适合用于高容量的锂二次电池。

图1

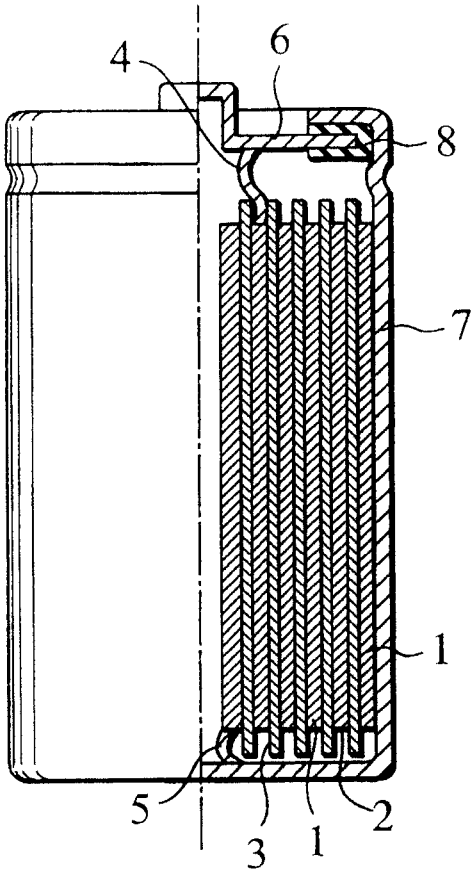


图2

