

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H01M 4/58

H01M 10/36



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02122236.3

[45] 授权公告日 2005 年 12 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1231986C

[22] 申请日 2002.5.30 [21] 申请号 02122236.3

[30] 优先权

[32] 2001. 5. 30 [33] JP [31] 162185/01

[32] 2001. 8. 29 [33] JP [31] 260430/01

[71] 专利权人 株式会社科立思

地址 日本东京都

[72] 发明人 柳泽隆 远藤守信 M·L·拉克

桧垣俊次

审查员 刘 颖

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

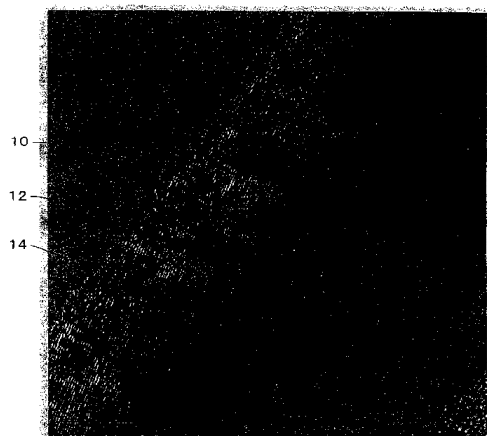
代理人 张天安 杨松龄

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 18 页

[54] 发明名称 锂二次电池的电极材料以及使用该电极材料的锂二次电池

[57] 摘要

二次电池的电极材料具有碳素纤维。该碳素纤维具有切头圆锥筒形碳素网层的同轴层叠结构，各个该切头圆锥筒形碳素网层含有碳素六边网层，并在轴向的两端具有大直径环端和小直径环端。从大直径环端的至少一部分处露出碳素六边网层的边缘。这种二次电池的电极材料具有优异的寿命性能，电能密度大，容量可得以提高，具有优异的导电性和电极增强效果。



ISSN 1008-4274

1. 一种具有碳素纤维的锂二次电池的电极材料，其特征是，所说碳素纤维，具有切头圆锥筒形碳素网层的同轴层叠结构，各个所说切头圆锥筒形碳素网层包含有碳素六边网层，并且，在轴向的两端具有大直径环端和小直径环端，从所说大直径环端的至少一部分露出所说碳素六边网层的边缘。

2. 如权利要求1所说的锂二次电池的电极材料，其特征是，从所说小直径环端的至少一部分上也露出所说碳素六边网层的边缘。

3. 如权利要求2所说的锂二次电池的电极材料，其特征是，所说切头圆锥筒形碳素网层的同轴层叠结构以气相生长而成，所说大直径环端及所说小直径环端的至少一部分，在气相生长时所形成的堆积膜被除去，所说大直径环端及所说小直径环端的其它部分被在气相生长时所形成的堆积膜覆盖。

4. 如权利要求1所说的锂二次电池的电极材料，其特征是，所说切头圆锥筒形碳素网层的同轴层叠结构具有无节的中空核。

5. 如权利要求1所说的锂二次电池的电极材料，其特征是，通过所说切头圆锥筒形碳素网层的各个所说大直径环端在所说轴向上层叠而形成所说碳素纤维的外表面，从所说外表面的2%以上露出所说碳素六边网层的边缘。

6. 如权利要求5所说的锂二次电池的电极材料，其特征是，在所说外表面上各个所说大直径环端的位置不是对齐的，所说外表面呈现出原子大小水平的微小凹凸。

7. 如权利要求1所说的锂二次电池的电极材料，其特征是，通过所说切头圆锥筒形碳素网层的各个所说小直径环端在所说轴向上层叠而形成所说碳素纤维的内表面，在所说内表面上各个所说小直径环端的位置不是对齐的，所说内表面呈现出原子大小水平的微小凹凸。

8. 如权利要求1所说的锂二次电池的电极材料，其特征是，所说碳素六边网层层叠有数十~数百个。

9. 如权利要求4所说的锂二次电池的电极材料，其特征是，电解液可进入并被保持在所说中空核中。

10. 如权利要求1至9之一的权利要求所说的锂二次电池的电极材料，其特征是，所说碳素纤维是负极材料。

11. 如权利要求 1 至 9 之一的权利要求所说的锂二次电池的电极材料,其特征是,所说碳素纤维是正极材料。

12. 一种锂二次电池,其特征是,权利要求 10 所说的负极材料用于负极。

5 13. 一种锂二次电池,其特征是,权利要求 11 所说的正极材料用于正极。

## 锂二次电池的电极材料以及使用该电极材料的锂二次电池

### 技术领域

- 5 本发明涉及锂二次电池的电极材料以及使用该电极材料的锂二次电池。

### 背景技术

- 各种二次电池中，锂二次电池作为移动电话、笔记本个人电脑为代表的信息通信设备所必须的电源得到使用，有利于实现移动设备的小型轻量化。

作为这种锂二次电池的电极材料（添加剂），为了增加电极的强度、提高导电性，使用的是石墨或碳素纤维。

- 锂二次电池的正极材料、负极材料均具有层状结构，充电时，锂离子脱离正极、进入负极的碳素六边网层之间并形成锂的层间化合物。放电时与之相反，发生锂离子从负极向正极移动的反应。

如上所述，电极材料的碳素材料具有吸储和释放锂离子的功能，该吸储和释放功能是否良好对充放电特性等电池特性产生很大影响。

- 石墨、特别是各相异性石墨具有典型的层状结构，能够导入各种原子、分子而形成石墨层间化合物（Graphite Intercalation Compounds, GIC）。当锂离子进入该石墨的层间时，层间将变宽，电极材料（特别是负极材料）膨胀。若在这种状态下反复进行充放电，会引起电极变形、容易发生金属锂的析出，从而导致容量降低、内部短路。另外，层间的反复伸缩，会破坏石墨的结晶结构，对循环特性（寿命）产生不良影响。而且存在着石墨作为电极材料其导电性差的问题。

- 而对于碳素材料，以气相生长法制造的管状碳素纤维已经公知。该碳素纤维具有由多个同心状的碳素六方网层同轴层叠而形成的管状；作为负极材料使用的场合，锂离子的进出口只存在于纤维的边缘，不能形成充足的锂层间化合物，因而存在着电能密度小、无法达到满意的容量等问题。另外，由于碳素六边网层呈同心状，因此锂离子进入层间时，同心状的碳素六边网层被强制变宽从而产生应力，同样存在着结晶结构会受到破坏的问题。

此外，管状的碳素纤维不具有形状自由度，抗压曲、拉伸、扭转等应力的能力差，因而存在着不能获得满意的电极增强效果等问题。

#### 发明的公开

为此，本发明旨在解决上述问题，其目的是，提供一种寿命性能优异、电能密度大、容量得以提高、导电性和电极强度效果也优异的锂二次电池的电极材料以及使用该电极材料的锂二次电池。

为解决上述问题，本发明的一个形态所涉及的锂二次电池的电极材料具有碳素纤维。该碳素纤维具有切头圆锥筒形碳素网层的同轴层叠结构 (coaxial stacking morphology of truncated conical tubular)，各个所说切头圆锥筒形碳素网层包含有碳素六边网层 (hexagonal carbon layer)。

换言之，该碳素纤维具有多个呈无底杯形的碳素六边网层层叠的、杯状层叠 (cup stacked) 或者灯伞状层叠 (lampshade stacked) 结构。该切头圆锥筒形碳素网层的同轴层叠结构可形成无节的中空核 (a hollow core with no bridge)。根据上述结构，各个切头圆锥筒形碳素网层呈这样的结构，即，在轴向的两端具有大直径环端和小直径环端，从外表面侧的大直径环端及内表面侧的小直径环端露出碳素六边网层的边缘。换句话说，呈鱼骨结构的倾斜的碳素六边网层的边缘呈层状露出。

另外，通常的鱼骨结构碳素纤维，是多个呈有底杯形的碳素六边网层层叠的结构，而本发明的一个形态所涉及的碳素纤维，在数十 nm ~ 数十  $\mu\text{m}$  长度的范围内不具有节，呈中空状。电解液可以进入并被保持在该中空部中。

在这里，若使该切头圆锥筒形碳素网层的同轴层叠结构以气相生长法生长，则其外表面或者内表面的很大范围有可能被过剩的热分解碳 (pyrolytic carbon) 的堆积膜所覆盖。此时也同样，从外表面侧的大直径环端的至少一部分、或者内表面侧的小直径环端的至少一部分处露出碳素六边网层的边缘。

从碳素纤维的外表面或内表面露出的碳素六边网层的边缘活性度极高，与各种材料的亲和性良好，与树脂等复合原料的密接性优良。因此，能够获得具有优异的拉伸强度、压缩强度的复合材料。

作为本发明的一个形态，对于在碳素纤维的气相生长过程中形成

于其外表面或内表面的堆积膜，也可以通过之后的处理将其一部分或全部去除。这是由于，该堆积膜是未充分结晶的、呈非晶形形状的过剩碳堆积而成，该堆积层的表面不具有活性的缘故。

5 作为用于本发明的一个形态的碳素纤维，可通过各个大直径环端在轴向上的层叠而形成碳素纤维的外表面。此时，只要从其外表面的2%以上、最好是7%以上的区域露出碳素六边网层的边缘即可。

此外，在碳素纤维的外表面上各个大直径环端的位置不是对齐的，该外表面呈现出原子大小水平的微小的凹凸部。

10 同样地，通过使各个小直径环端在轴向上层叠而形成碳素纤维的内表面，各个小直径环端在该内表面上的位置不是对齐的，呈现出原子大小水平的微小的凹凸。此外，该碳素纤维既可以由数万~数十万个碳素六边网层层叠而成，也可以分断为数十~数百个层叠的碳素纤维而使用。

15 该碳素纤维可作为锂二次电池的正极材料（电极的添加剂）、负极（电极的主材料或添加剂）使用。

此外，本发明的另一个形态所涉及的锂二次电池，是正极和/或负极使用上述电极材料的电池。

#### 附图说明

20 图1是以气相生长法制造的鱼骨结构的碳素纤维的穿透型电子显微镜照片的复印图。

图2是图1的放大照片的复印图。

图3是图2的示意图。

图4是在大约530℃温度下，在大气中热处理1小时后的鱼骨结构的碳素纤维的穿透型电子显微镜照片的复印图。

25 图5是图4的放大照片的复印图。

图6是将图5进一步放大后的照片的复印图。

图7是图6的示意图。

30 图8是对将鱼骨结构的碳素纤维（样品NO.24PS），在大气中，分别以500℃、520℃、530℃、540℃热处理1小时后的碳素纤维的喇曼频谱加以展示的特性图。

图9是对经上述热处理而露出碳素六边网层的边缘的样品NO.19PS、样品NO.24PS的碳素纤维的喇曼频谱加以展示的特性图。

图 10 是对上述露出碳素六边网层的边缘的样品 NO.19PS、样品 NO.24PS 的碳素纤维进行 3000℃ 的热处理后的碳素纤维的喇曼频谱加以展示的特性图。

5 图 11 是对锂离子进入碳素六边网层层间后的状态加以展示的说明图。

图 12 是对锂离子从碳素六边网层层间脱离后的状态加以展示的说明图。

图 13 是以球磨法进行研磨时，每经过一定时间后碳素纤维的长度的分布图。

10 图 14 是对分离为数十个无底杯形的碳素六边网层层叠的碳素纤维体的状态加以展示的穿透型电子显微镜照片的复印图。

图 15 是钮扣型锂二次电池的结构图。

图 16 是聚合型锂二次电池的说明图。

15 图 17 是对切头圆锥筒形碳素网层的同轴层叠结构加以展示的、依据精密量子理论计算 (rigorous quantum theoretical calculation) 绘制的计算机绘图。

图 18 是图 17 所示切头圆锥筒形碳素网层的同轴层叠结构的一个单位的碳素六边网层的依据精密量子理论计算绘制的计算机绘图。

20 图 19 是用来对形成切头圆锥筒形碳素网层的同轴层叠结构的外表面的大直径环端及形成其内表面的小直径环端进行说明的示意图。

图 20 是用来对在碳素纤维的外周面的大范围内形成的热分解碳的堆积膜进行说明的示意图。

#### 具体实施方式

下面，对本发明的最佳实施形式结合附图进行详细说明。

25 首先，就电极材料进行说明。

本实施形式中，作为电极材料，使用了呈多个（数万～数十万个）无底杯形碳素六边网层层叠的结构（以下称作鱼骨结构的碳素纤维）的碳素纤维。

30 作为碳素纤维，有碳素六边网层呈同心状生长的，有碳素六边网层与轴线相垂直地生长的，而通过改变催化剂、温度范围、流量等气相生长条件，还能够制造出具有碳素六边网层相对于纤维轴以一定角度倾斜地层叠的鱼骨 (herring-bone) 结构的碳素纤维。

通常的鱼骨结构的碳素纤维是多个呈有底杯形的碳素六边网层层叠的结构，而以本发明一实施形式所采用的气相生长法制造的碳素纤维是多个呈无底杯形的碳素六边网层层叠的结构（下面，将该无底碳素纤维称作鱼骨结构的碳素纤维）。

5 即，该碳素纤维具有图 17 中的计算机绘图所示的切头圆锥筒形碳素网层的同轴层叠结构 1。各个切头圆锥筒形碳素网层由图 18 所示的碳素六边网层 10 形成。在这里，图 17 所示的各碳素六边网层 10 实际上在轴向 A 上是紧密层叠的，而在图 17 中，为便于进行说明而将层叠密度表现得较稀疏。

10 图 19 是图 17 的示意图，各碳素六边网层 10 在轴向的两端具有大直径环端 20 和小直径环端 22。各大直径环端 20 在轴向 A 上层叠而形成碳素纤维 1 的外表面 30，各小直径环端 22 在轴向 A 上层叠而形成碳素纤维 1 的内表面 32。这样，碳素纤维 1 呈具有中心孔 14 的、无节的中空核的形状。

15 下面，对图 17 所示碳素纤维 1 的制造方法的一个例子进行说明。反应器使用的是公知的纵型反应器。

原料使用苯，以产生大约 20℃ 的蒸汽压的分压力，靠氢气流向反应器以流量 0.31/h 送入燃烧室中。催化剂使用二茂铁，在 185℃ 下使其气化，以大约  $3 \times 10^{-7}$  mol/s 的浓度送入燃烧室中。反应温度约为 20 1100℃，反应时间约为 20 分，得到平均直径约为 100nm 的鱼骨结构的碳素纤维。通过对原料的流量、反应温度进行调节（根据反应器大小改变之），可得到多个无底杯形的碳素六边网层层叠的、数十 nm ~ 数十 μm 的范围无节（桥）的中空的碳素纤维。

25 图 1 是以上述气相生长法制造的鱼骨结构的碳素纤维的穿透型电子显微镜照片的复印图，图 2 是其放大照片的复印图，图 3 是其示意图。

由各图可知，形成有将倾斜的碳素六边网层 10 覆盖的、呈非晶形状过剩碳堆积而成的堆积层 12。14 是中心孔。该中心孔 14 具有足以保持电解液的空间。

30 图 20 对碳素纤维 1 的外表面 30 在较大范围内形成有堆积层 14 的状况进行示意。如图 20 所示，在碳素纤维 1 的外表面未被堆积层 12 覆盖的部分处，碳素六边网层 10 的边缘从露出的大直径环端 20 处直

接露出，该部分的活性度高。碳素纤维 1 的内表面上也有未被堆积层 12 覆盖的区域，在该区域，碳素六边网层 10 的边缘从所露出的小直径环端 22 处直接露出。

5 通过将形成有这样的堆积层 12 的碳素纤维，在 400℃以上、较好为 500℃以上、更好为 520℃以上 530℃以下的温度下，在大气中加热 1~数小时，使堆积层 12 氧化并发生热分解，从而将堆积层 12 除去进而露出碳素六边网层的边缘（六员环端）。

或者，以超临界水清洗碳素纤维也能够将堆积层 12 除去，使碳素六边网层的边缘露出。

10 或者，将上述碳素纤维浸渍于盐酸或硫酸中，以搅拌器进行搅拌的同时加热到 80℃左右也能够将堆积层 12 除去。

图 4 是如上所述在约 530℃的温度下、在大气中热处理 1 小时后的鱼骨结构碳素纤维的穿透型电子显微镜照片的复印图，图 5 是其放大照片的复印图，图 6 是进一步放大的照片的复印图，图 7 是其示意图。

15 由图 5~图 7 可知，通过如上所述的热处理等处理，可将一部分堆积层 12 除去，进一步提高碳素六边网层 10 的边缘（碳素六员环端）的露出度。而残留的堆积层 12 可以认为也已基本上分解，只是附着在上面而已。若进行数小时热处理，再以超临界水进行清洗，堆积层 12 也能够 100% 除去。

20 此外，由图 4 可知，碳素纤维 10 是多个无底杯形的碳素六边网层层叠而成，至少在数十 nm~数十 μm 范围内呈中空状。

碳素六边网层相对于中心线的倾斜角为 25 度~35 度左右。

25 此外，由图 6 和图 7 可知，碳素六边网层 10 的边缘露出的外表面及内表面的部位，其边缘不是对齐的，呈现出 nm（纳米）即原子大小水平的微小的凹凸 16。如图 2 所示，堆积层 12 未除去前并不明显，而通过上述热处理将堆积层 12 除去后，呈现出凹凸 16。

30 露出的碳素六边网层 10 的边缘易与其它原子结合，具有极高的活性度。可以认为，这是由于经过在大气中进行的热处理，在堆积层 12 被除去的同时，在露出的碳素六边网层 10 的边缘上，苯酚性羟基、羧基、醌型羰基、内酯基等含氧官能团增大，这些含氧官能团的亲水性、与其它物质的亲和性高的缘故。

而且由于做成中空结构以及具有凹凸 16，故固定效果大。

实际上，在以树脂粘合剂将多个碳素纤维粘合后涂布在铜箔上再经过干燥而形成负极时，与粘合剂之间的粘接也良好，可以认为这是使电极寿命得以延长的一个原因。

图 8 示出将鱼骨结构的碳素纤维（样品 NO. 24PS），在大气中，  
5 分别以 500℃、520℃、530℃、540℃ 热处理 1 小时后的碳素纤维的喇曼频谱。

通过上述热处理将堆积层 12 除去这一点已在图 5~图 7 中示出，  
而由图 8 的喇曼频谱可知，由于存在 D 峰值（ $1360\text{cm}^{-1}$ ）以及 G 峰值  
（ $1580\text{cm}^{-1}$ ），显示出它是碳素纤维，而且是非石墨化结构的碳素纤  
10 维。

即，可以认为，上述鱼骨结构的碳素纤维具有碳素网面错开（研磨）的乱层结构（Turbostratic Structure）。

该乱层结构碳素纤维中，虽具有各碳素六边网层平行的层叠结构，但是是各六边网面在平面方向上错开或旋转的层叠结构，不具有  
15 结晶学上的规律性。

该乱层结构的特点是，其它原子等不容易进入层间。但允许锂离子大小水平的原子进入。

图 9 示出经上述热处理使碳素六边网层的边缘露出的样品  
NO. 19PS、样品 NO. 24PS 的碳素纤维的喇曼频谱。

而图 10 示出对上述露出碳素六边网层的边缘的样品 NO. 19PS、样  
20 品 NO. 24PS 的碳素纤维进行 3000℃ 的热处理（通常的石墨化处理）后的碳素纤维的喇曼频谱。

由图 10 所示可知，即使对碳素六边网层的边缘露出的碳素纤维进行石墨化处理，D 峰值也不会消失。这说明即使进行石墨化处理也未石  
25 墨化。

虽未图示，但从即使 X 射线衍射，也未产生 112 面的衍射线，由此也可判明，上述碳素纤维未石墨化。

可以认为，之所以即使进行石墨化处理碳素纤维也未石墨化，是由于易于石墨化的堆积层 12 被除去的缘故。此外，还明确得知，剩下的  
30 鱼骨结构的部位不会石墨化。

将如上获得的、露出碳素六边网层的碳素纤维作为锂二次电池的电极材料（电极的添加剂）加以使用。

本实施形式的电极材料（碳素纤维）如上所述，为多个无底杯形的碳素六边网层 10 层叠的、数十 nm~数十 μm 的范围无节的中空状结构，因而具有可在长度方向上伸缩的特性。当锂离子 40 从外表面及内表面一侧进入碳素六边网层 10 之间时，碳素六边网层 10 之间变宽，  
5 碳素纤维在长度方向上伸长（图 11）。反之，当锂离子 40 从碳素六边网层 10 之间被释放时，碳素六边网层 10 之间变窄，碳素纤维在长度方向上缩短（图 12）。

这意味着，随着锂离子 40 反复进入和被释放而产生的应力，能够被碳素纤维的伸缩所吸收，并且，锂离子 40 的进入和释放不仅从碳素纤维的外表面进行，而且也从内表面进行，因此，实际上，不会有物理性应力作用在碳素纤维上，其结晶结构不会受到破坏。这可使电池  
10 具有良好的输出特性、寿命性能提高、并且性能稳定。

就这一点而言，当负极材料使用石墨时，随着锂离子的进入，石墨只会膨胀而难以复原，故结晶结构容易受到破坏，而在将同心状的  
15 碳素六边网层层叠而成的管状碳素纤维用作负极材料时，由于锂离子强行从管边缘进入，故将反复作用有较大的应力。

而本实施形式中的电极材料（碳素纤维）的特点是，无底杯形碳素六边网层的、向纤维内外露出的边缘具有极高的活性。锂离子 40 容易被吸附在这种具有高活性的边缘上，因此，具有可吸储大量锂离子  
20 40 的吸储性，这是电池容量得以提高的一个重要原因。加之，电解液能够进入并被保持在碳素纤维的中心孔 14 中，这也有助于从纤维内露出的边缘（边缘）吸储大量锂离子 40 而提高吸储性，是电池容量得以提高一个重要原因。

此外，最好是，将上述碳素纤维调整为数十~数百个无底杯形碳  
25 素六边网层层叠的长度而使用。

碳素纤维长度的调整，只要通过球磨法进行研磨即可。

下面，对以球磨法调整碳素纤维长度的实施例进行说明。

所使用的球磨机是朝日理化制作所制造的。

研磨球使用的是直径 5mm 的氧化铝球。将 1g 上述碳素纤维、200g  
30 氧化铝球、50cc 蒸馏水放入容器内，以 350rpm 的转速进行处理，分别在经过 1、3、5、10、24 小时时采样。

图 13 示出用激光粒度分布计测出的、经过各个时间后的碳素纤维

长度的分布情况。

由图 13 可知，随着球磨时间的延长，线长越来越短。特别是经过 10 小时后，线长急剧减小到  $10\mu\text{m}$  以下。经过 24 小时之后，在  $1\mu\text{m}$  左右处出现另一个峰值，可知线长变得更短。可以认为，在  $1\mu\text{m}$  左右处出现峰值，是由于长度与直径变得大体相同，对直径部分也进行了计数的结果。

图 14 是，通过上述方法将长度调整为数十个无底杯形碳素六边网层层叠的、非常令人感兴趣的碳素纤维的穿透型电子显微镜的复印图。呈无节的中空状。此外，中空部的外表面及内表面侧的碳素六边网层边缘露出。当然，可通过改变球磨的条件调整为任意长度的碳素纤维体。

图 14 所示的碳素纤维呈长度及直径约为  $60\text{nm}$ ，已变成了壁较薄的、空洞部大的管状。

通过以上所述使无底杯形碳素六边网层脱出而实现分离，可知碳素六边网层的形状并未受到破坏。

就这一点而言，当对通常的、同心状碳素纳米管进行研磨时，会发生诸如管体破碎、外表面出现轴向龟裂，以及，产生毛刺、呈所谓拔芯那样的状态等现象，难以进行长度调整。

由于经过上述长度调整变成了微小颗粒，因此，能够更好地分散在粘合剂中，与粘合剂之间的结合力更强，电极寿命得以延长。

此外，由于无底杯形碳素六边网层的边缘露出的更多，使得锂离子更容易被吸附在该具有高活性的边缘上，因而能够吸储越来越多的锂离子，这是电池容量得以进一步提高一个重要原因。此外，电解液更容易进入并被保持在碳素纤维的中心孔 14 中，这也有助于从纤维内露出的边缘（边缘）大量吸储锂离子 40 而提高吸储性，是电池容量得以进一步提高的一个重要原因。

负极是在铜箔等电极箔上涂布经粘合剂粘合的上述电极材料后经固化而形成的。粘合剂可以使用环氧树脂、特氟纶（商品名）树脂等。粘合剂的含量在  $5\text{wt}\%$  左右即足够。另外，对于负极，也可以以石墨为主材料，将上述电极材料作为添加剂加入其中。

正极是在铝箔等电极箔上涂布经粘合剂粘合的、上述电极材料以及含锂氧化物后经固化而形成的。含锂氧化物可以使用  $\text{LiCoO}_2$ 、

LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiNiO<sub>2</sub>等氧化物。

在将上述碳素纤维作为电极的添加剂使用的场合，添加 1wt % 以上。

5 电解液可以使用以丙撑碳酸酯为溶剂过氯酸锂为溶质的液态的、或者在该液态物质中加入少量有机聚合物而经过聚合胶化等的公知的液态或胶状的电解液。

在上述负极、正极上安装引线，将负极、正极中间夹着由多孔膜构成的绝缘隔离层进行卷绕后，装入外壳内，注入电解液并封好，从而形成锂二次电池。

10 图 15 示出钮扣状锂二次电池。

21 是上盖，22 是正极，23 是玻璃过滤器，24 是负极（负极材料 + PTFE），25 是密封件，26 是下盖，27 是电解液。

图 16 示出聚合型锂二次电池的例子。

28 是电极薄膜，29 是负极，30 是聚合电解质，32 是电极薄膜。

15 如上所述，本实施形式中，作为电极材料，使用的是多个无底杯形碳素六边网层 10 层叠而成的、数十 nm ~ 数十 μm 的范围不具有节的中空状结构的碳素纤维，因而与只是呈管状的碳素纤维相比，具有可弯曲性，因此，提高了电极增强效果，使之抗压曲、拉伸、扭转等应力的能力更强，而且作为电极材料还具有优异的导电性。

20 此外，特别是在将上述电极材料用于负极的场合，具有优异的锂离子吸储和释放性能，可实现大能量密度，飞跃性地提高容量。此外，该碳素纤维具有伸缩性，能够随着锂离子的进入和释放而伸缩，因此，应力能够被吸收，即使反复进行充放电，结晶结构也不会受到破坏，因此具有优异的寿命性能。

25 如上所述，根据本实施形式，能够提供一种输出特性好、寿命长、性能稳定性优异、而且容量得以提高、导电性和电极增强效果也优异的锂二次电池的电极材料以及锂二次电池。

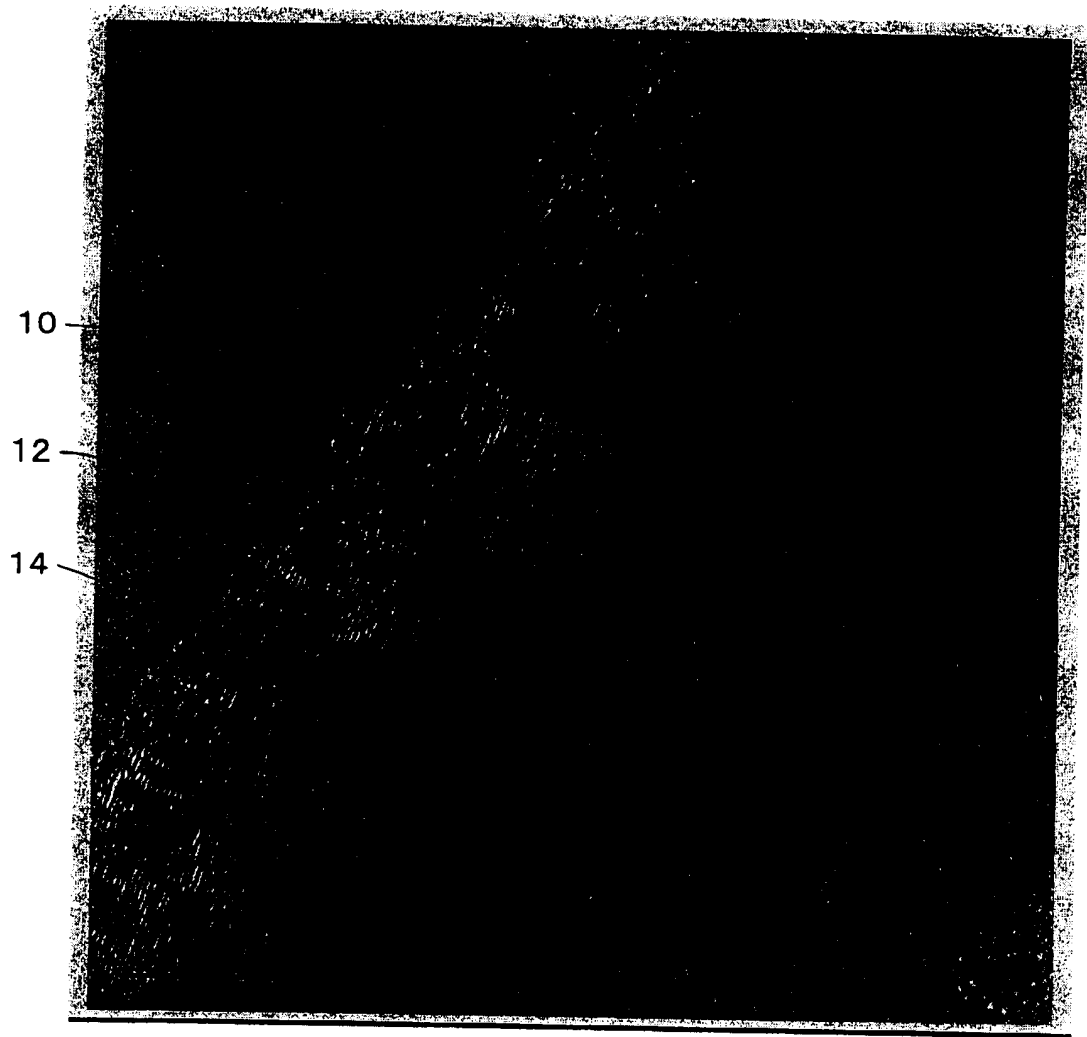


图 1

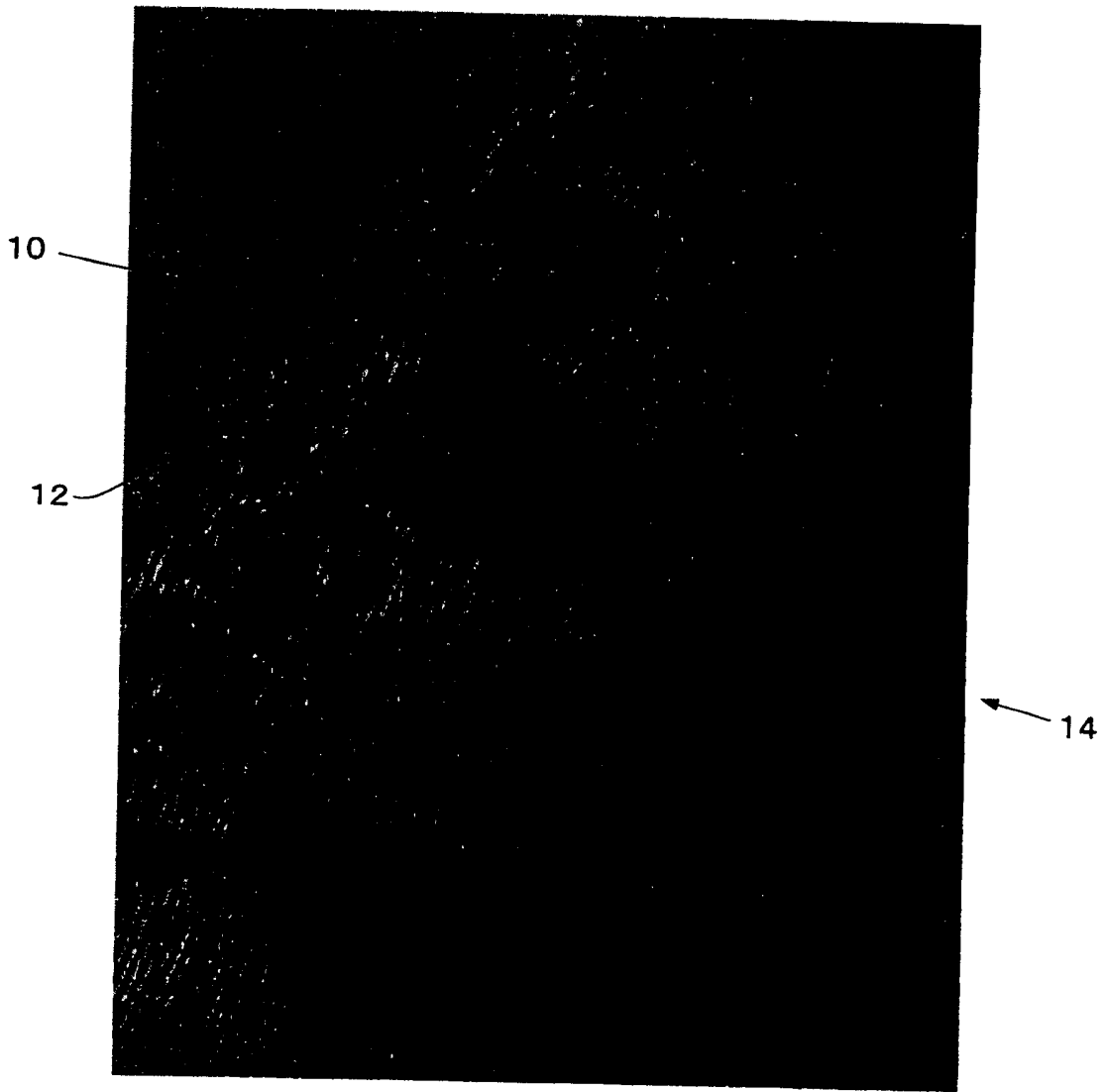


图 2

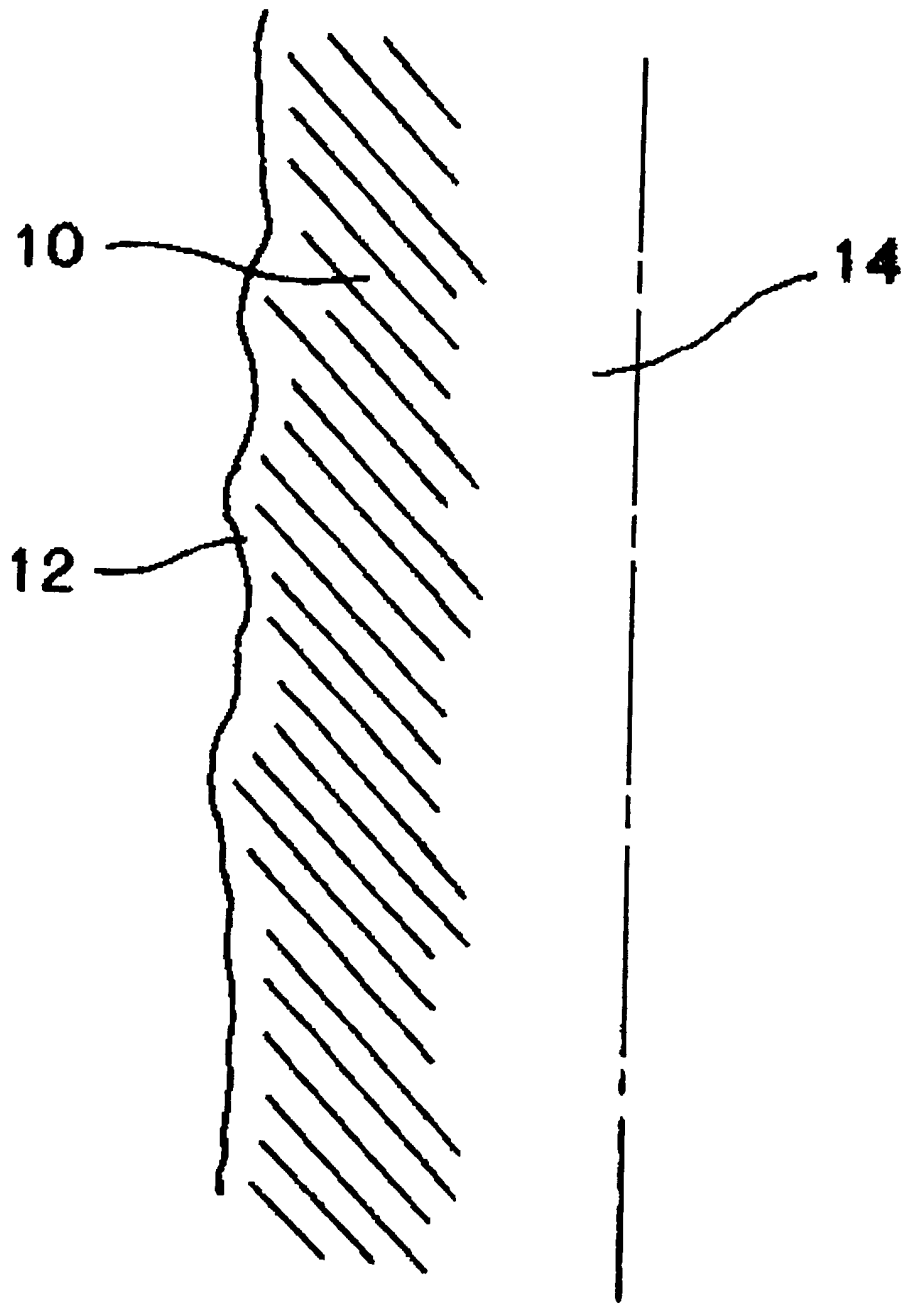


图 3

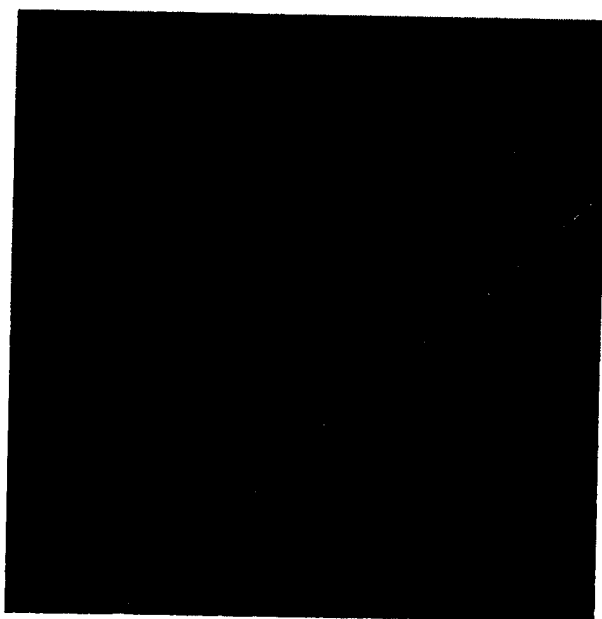


图 4

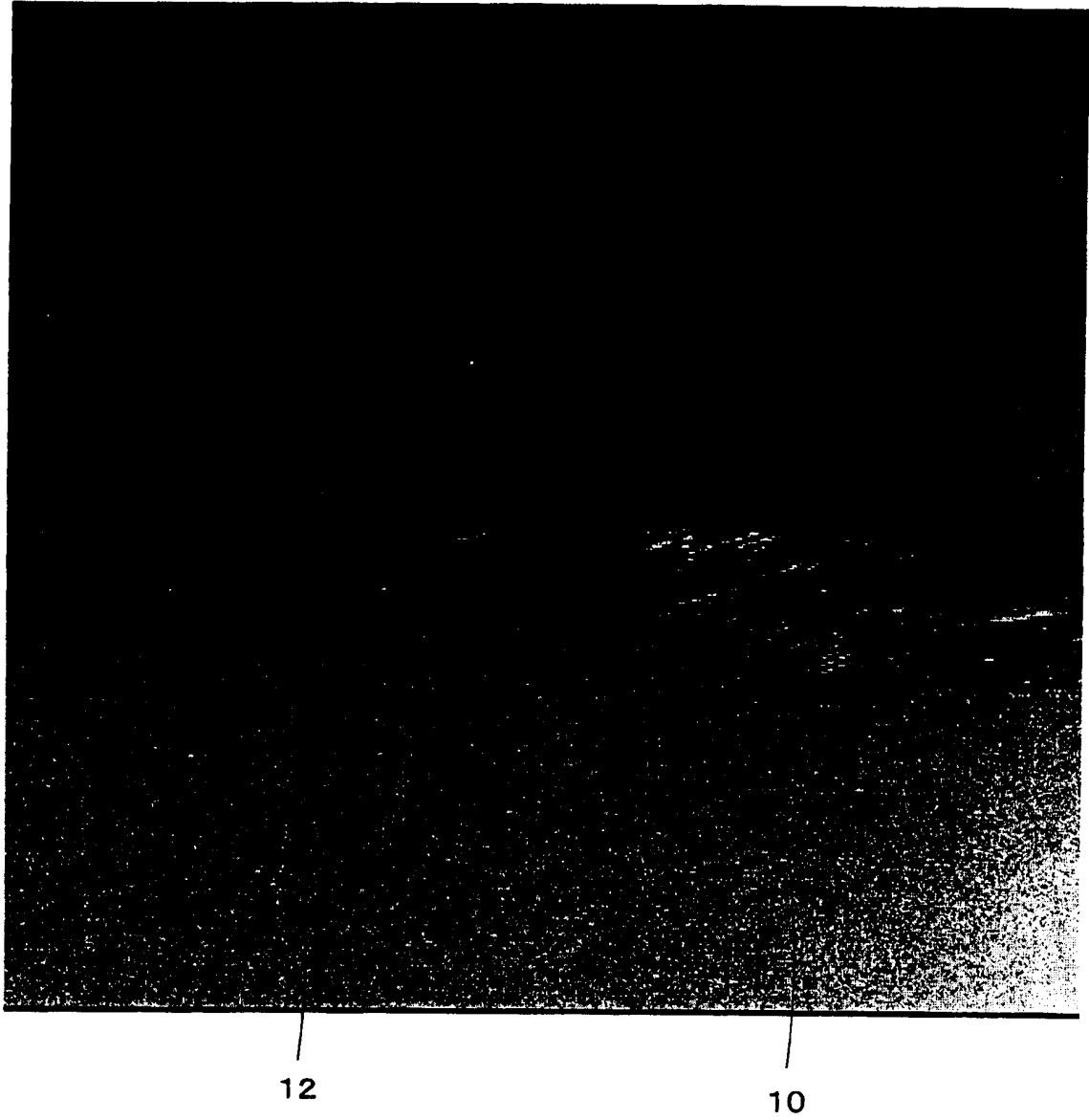


图 5

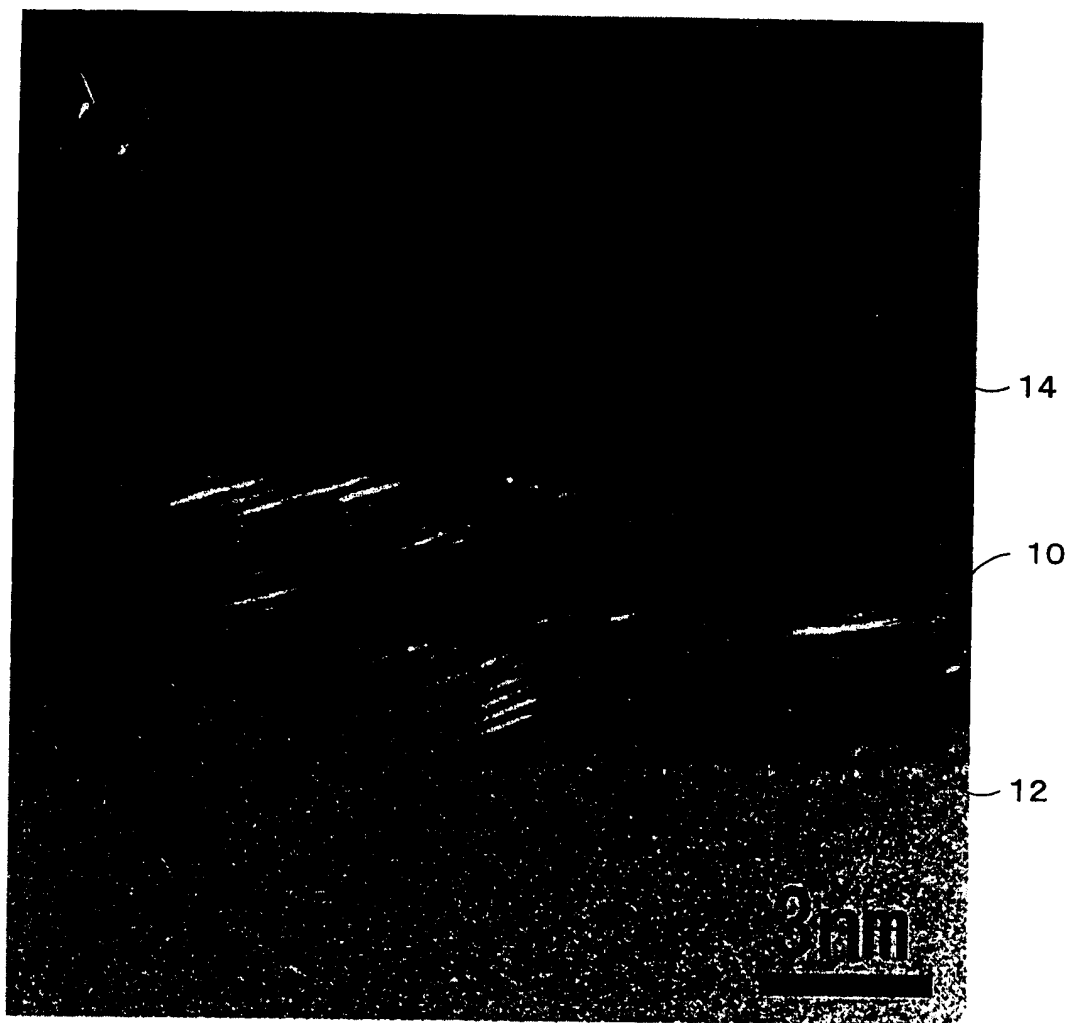


图 6

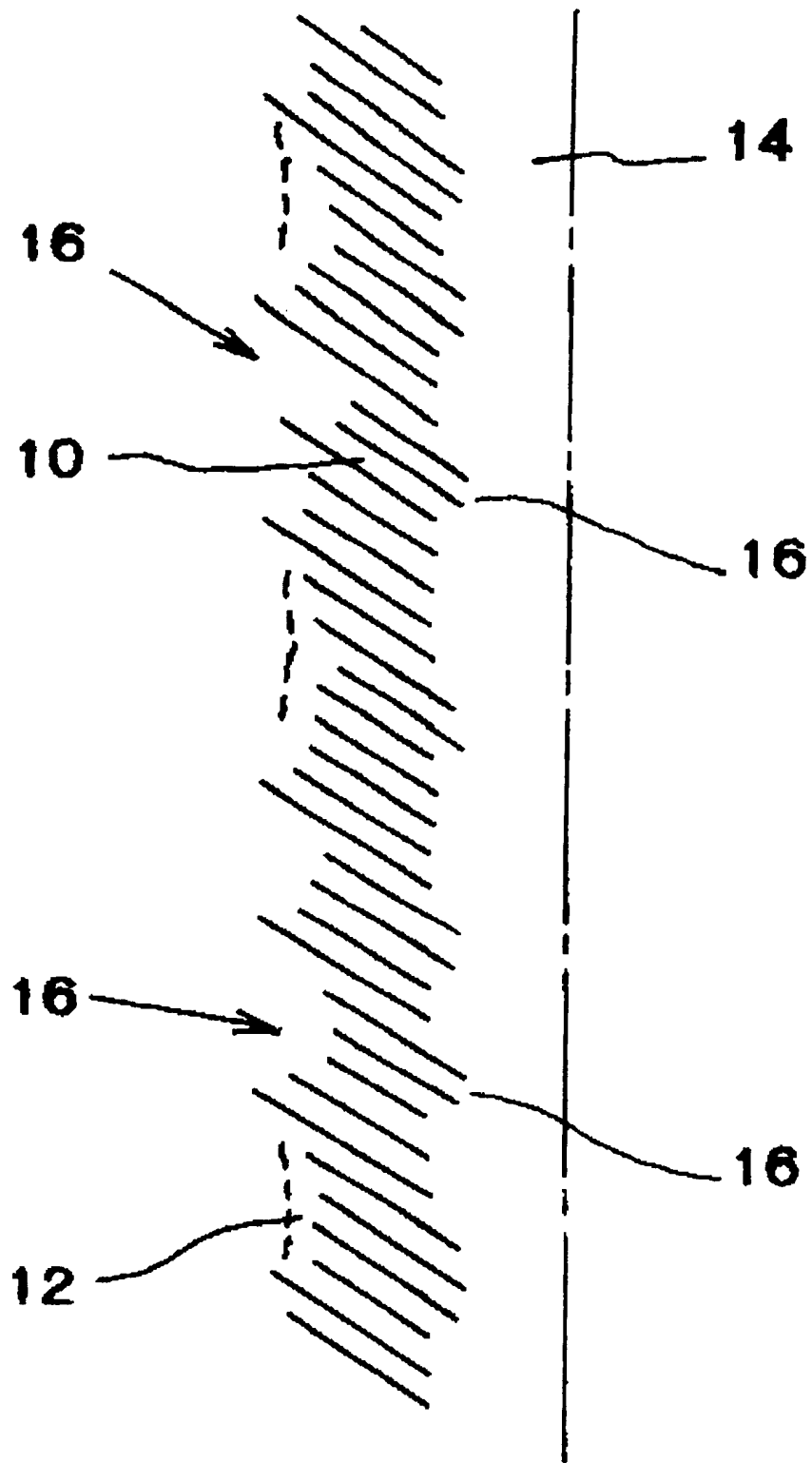


图 7

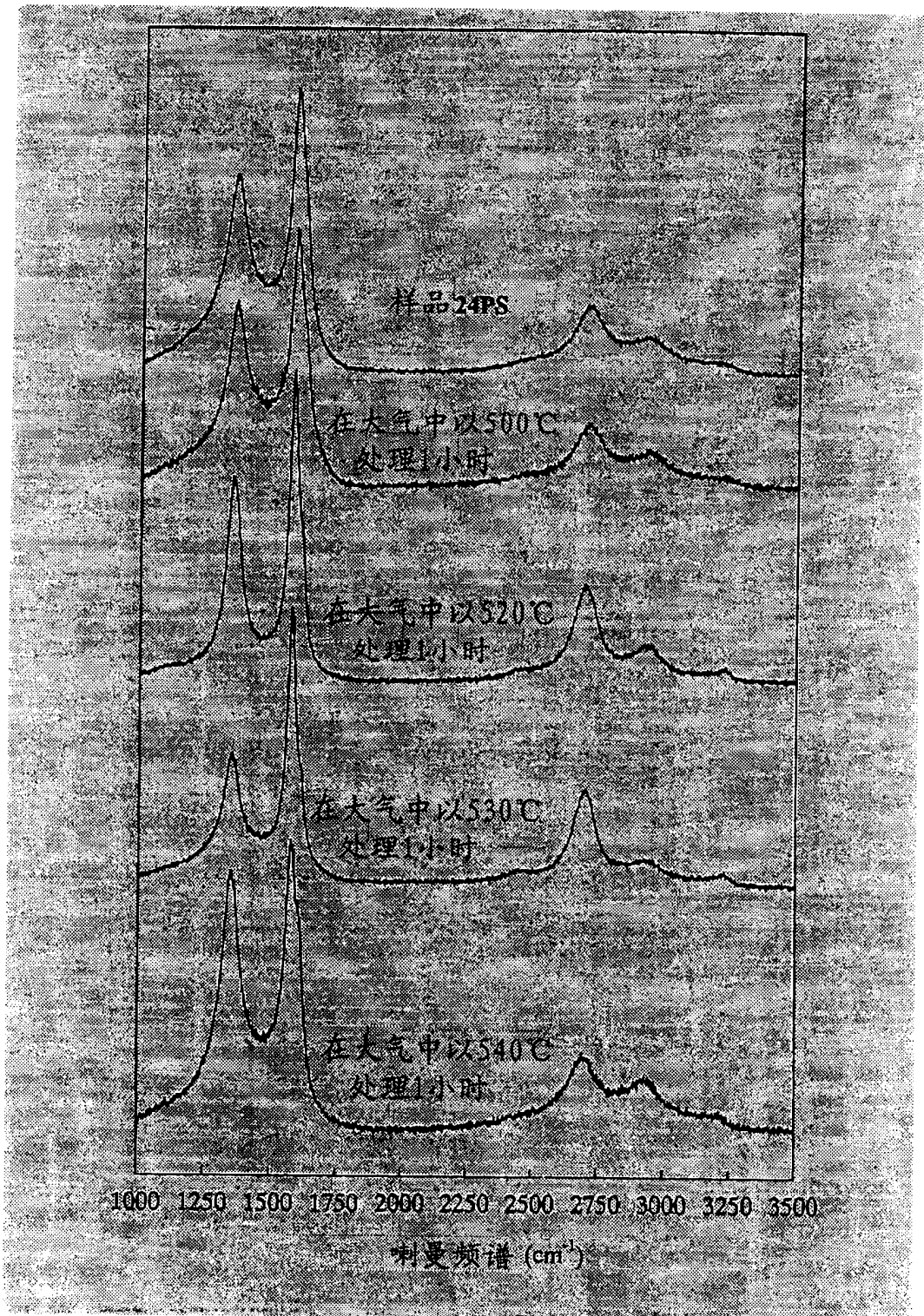


图 8

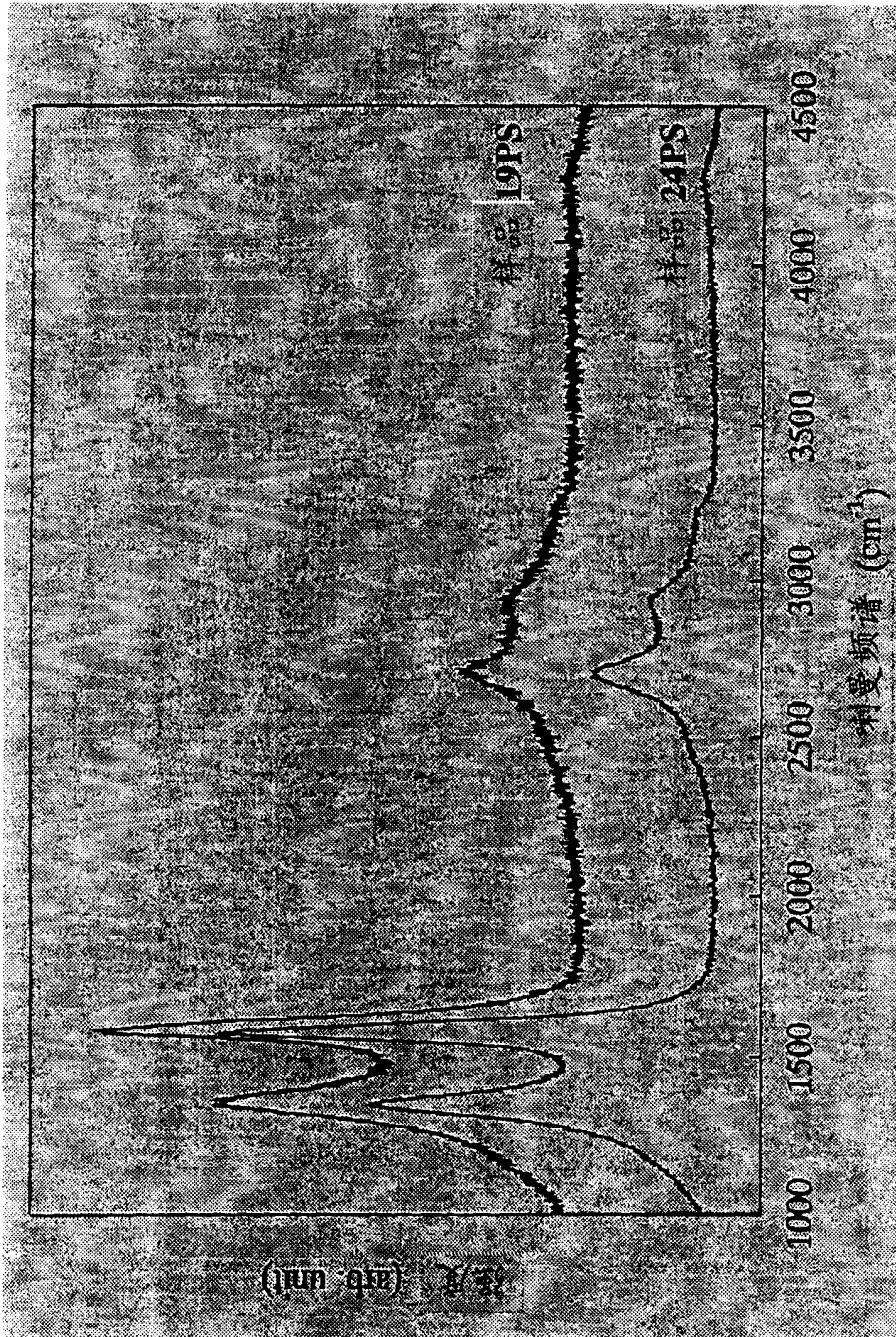


图 9

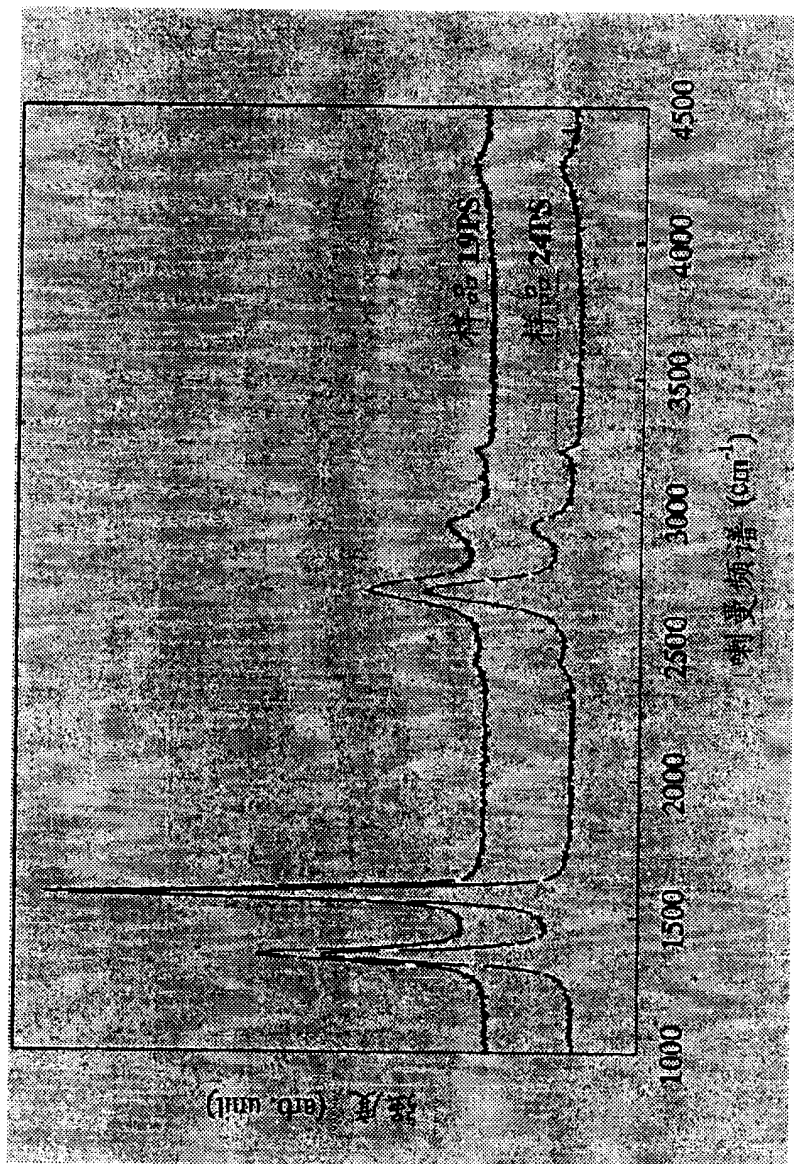


图 10

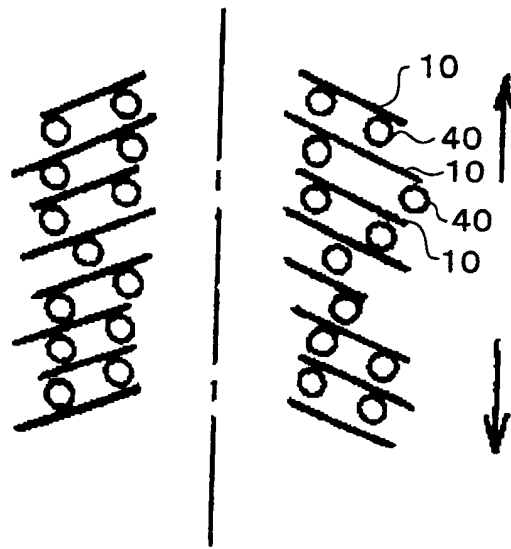


图 11

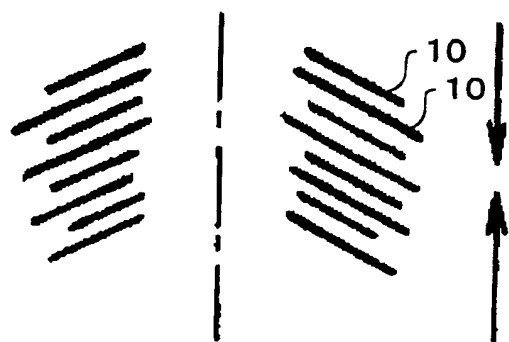


图 12

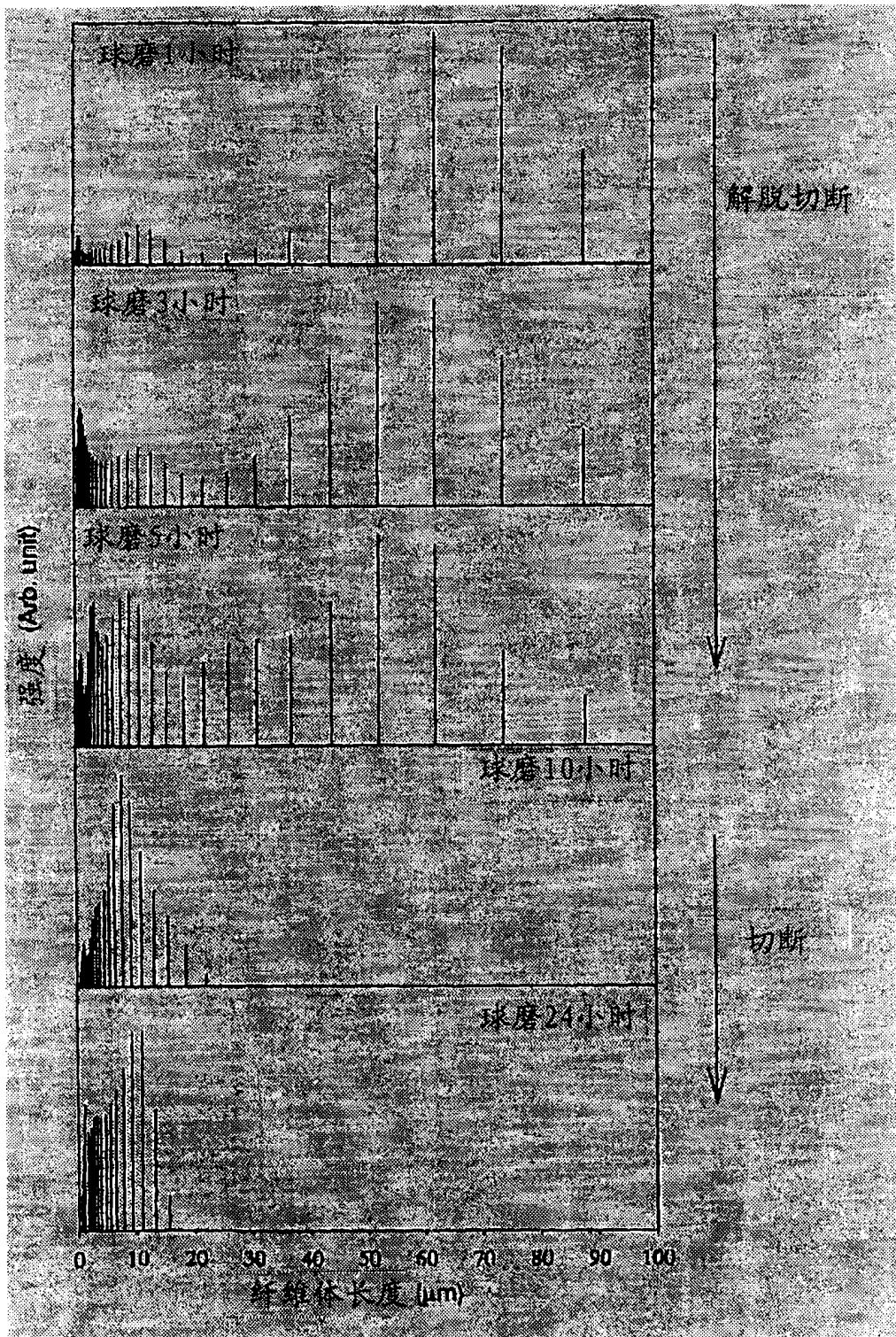


图 13

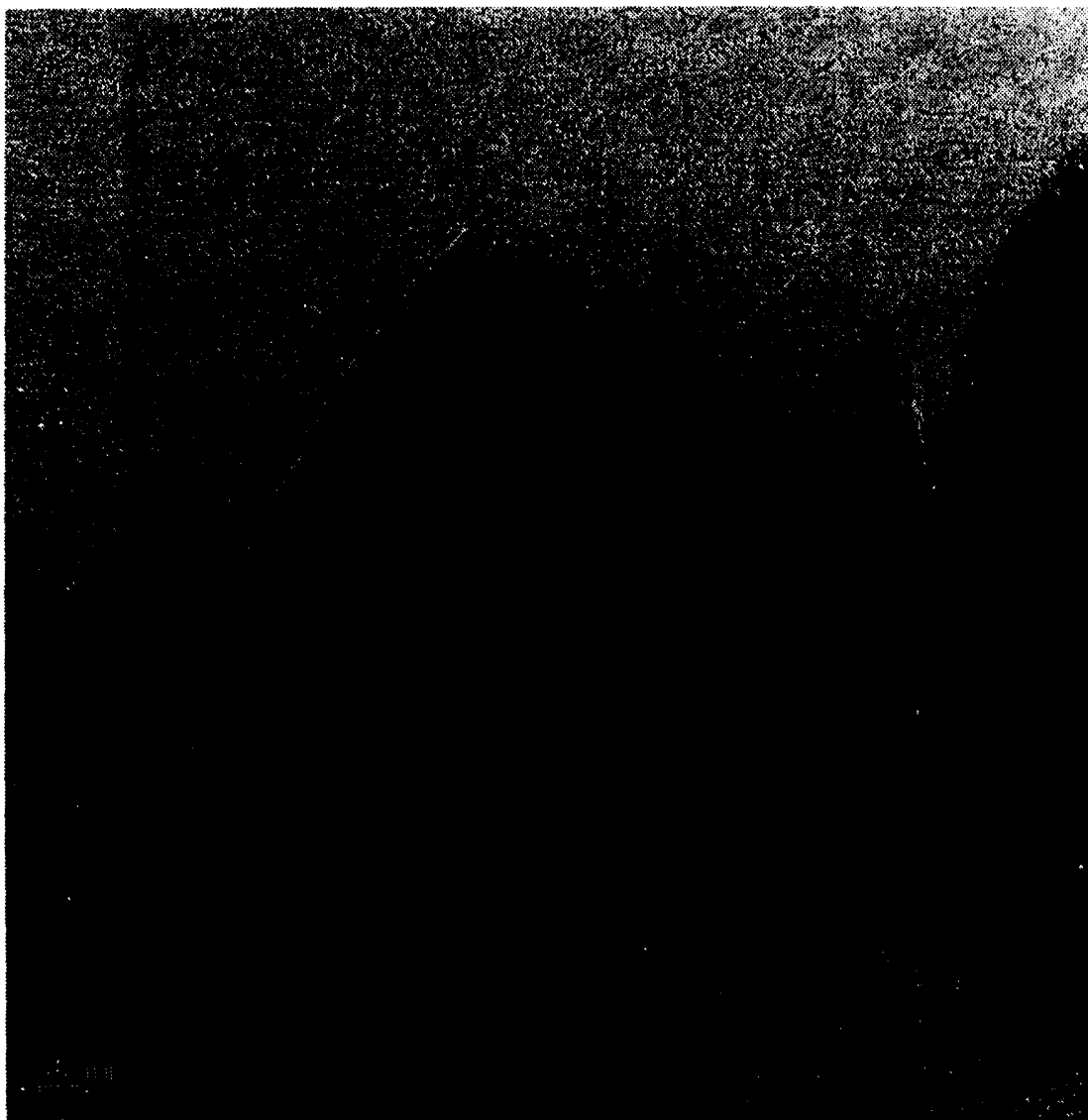


图 14

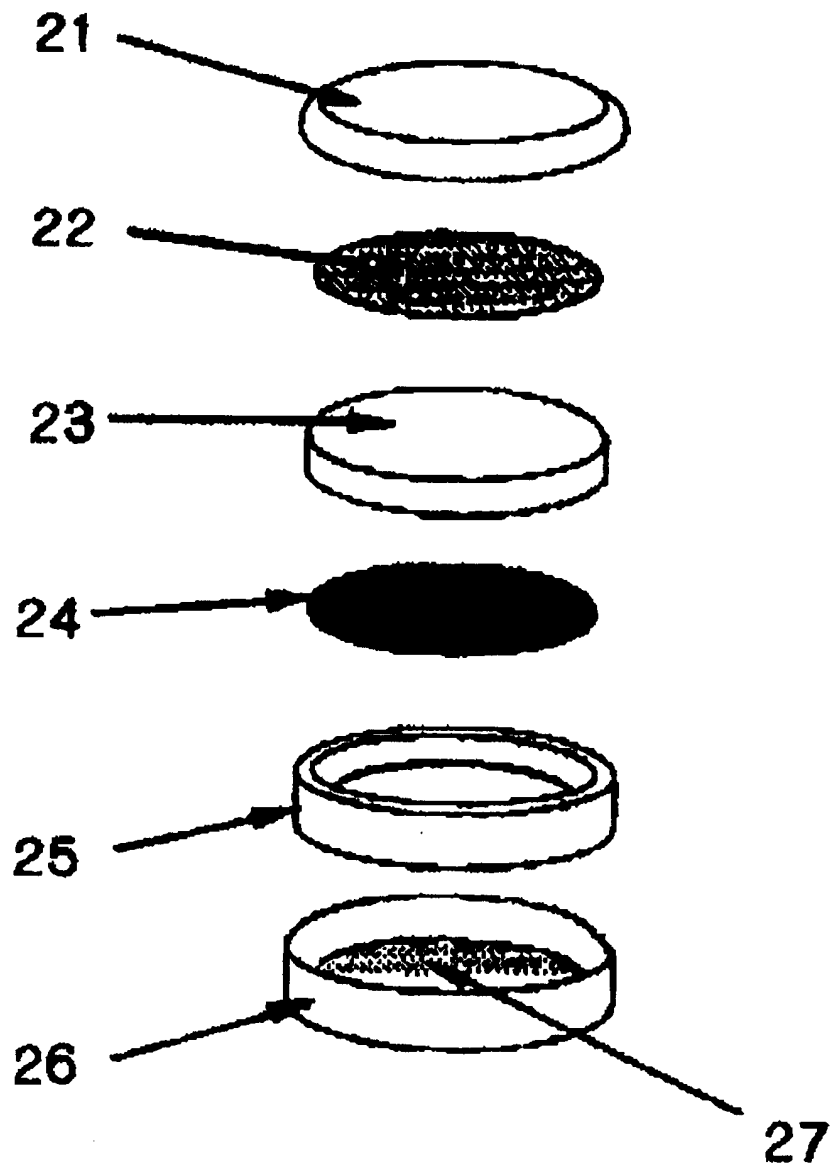


图 15

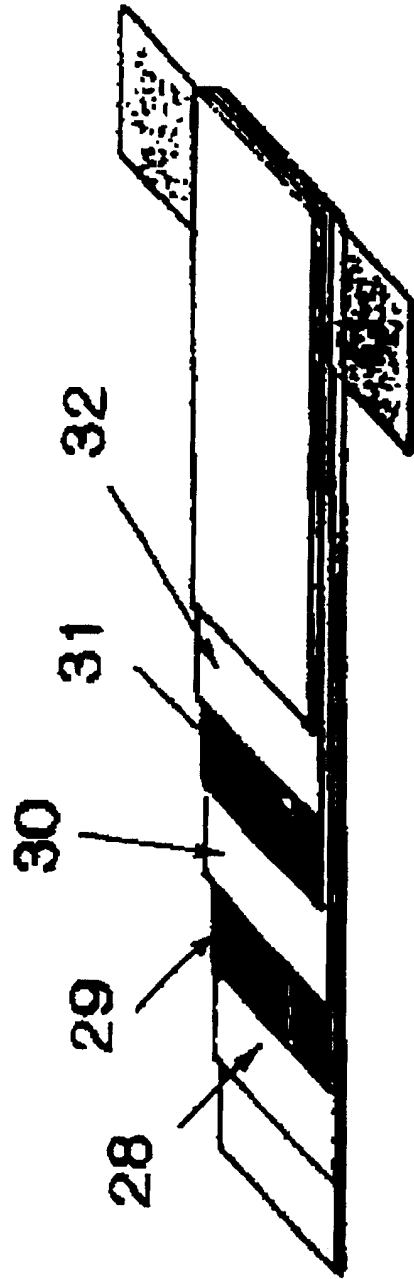
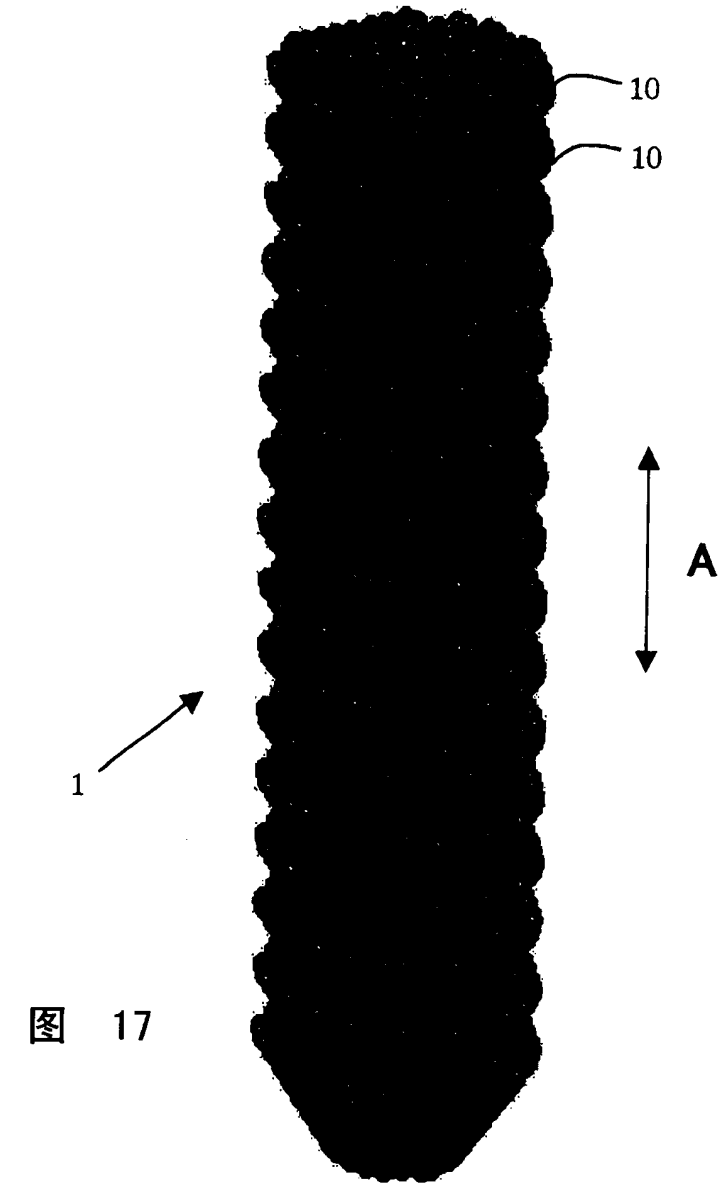
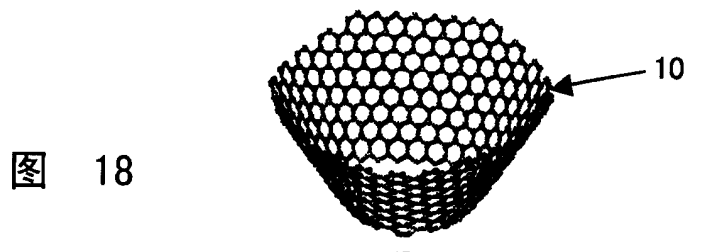


图 16



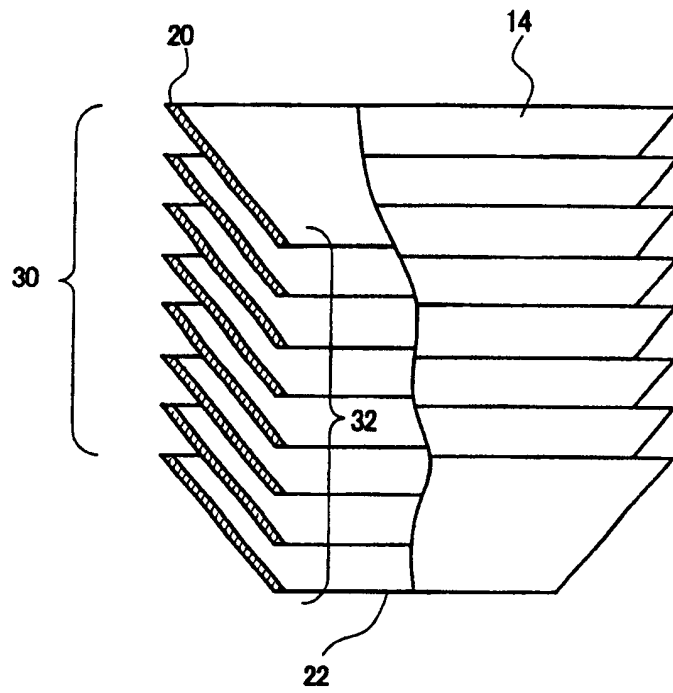


图 19

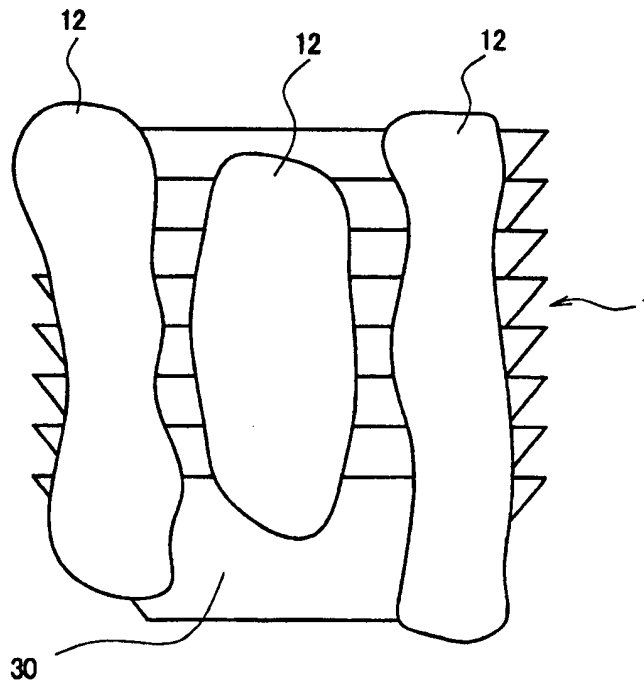


图 20