



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 694 32 906 T2 2004.05.27

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 786 154 B1

(51) Int Cl.⁷: H01M 4/58

(21) Deutsches Aktenzeichen: 694 32 906.1

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US94/10181

(96) Europäisches Aktenzeichen: 94 928 065.5

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 95/007551

(86) PCT-Anmeldetag: 09.09.1994

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 16.03.1995

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 30.07.1997

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 02.07.2003

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 27.05.2004

(30) Unionspriorität:

22604093 10.09.1993 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:

Hyperion Catalysis International, Inc., Cambridge,
Mass., US

(72) Erfinder:

IKEDA, Koji, Tokyo 194, JP; HAUSSLEIN, Robert
W., Lexington, US; HOCH, Robert, Hensonville, US

(74) Vertreter:

Schwabe, Sandmair, Marx, 81677 München

(54) Bezeichnung: LITHIUMBATTERIE MIT KOHLENSTOFF-FIBRILLEN ENTHALTENEN ELEKTRODEN

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingereicht, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**Gebiet der Erfindung**

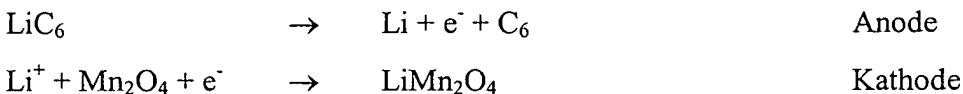
[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Lithiumbatterie, in der Kohlenstofffibrillen als eine Anode und/oder Kathode in einer sekundären Lithiumbatterie verwendet werden.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Umfängliche Forschungen sind an sekundären Lithiumbatterien durchgeführt worden, in denen metallisches Lithium als negative Elektrode genutzt wird, aufgrund der vorhergesagten hohen Spannung und Energiedichten. Eine Familie von Batterien, die verschiedentlich als Lithiumionen- oder Schaukelstuhl- oder Schwingsysteme bezeichnet werden, ist entwickelt worden, die eine Kohlenstoffanode umfassen, in die Lithium intercaliert. Die Fähigkeit, Lithium zu intercalieren, ist kritisch. Klassischerweise erfordert dies eine relativ gute Graphitstruktur. Das Intercalat ist eine echte Verbindung, entsprechend einer Zusammensetzung von C_6Li . Es weist daher Sicherheit und andere Vorteile gegenüber einer metallischen Lithiumanode auf. Das Problem mit Batterien, in denen metallisches Lithium für die negative Elektrode genutzt wird, besteht jedoch darin, dass aufgrund der Reaktion zwischen dem Lithium und dem Lösungsmittel während des Beladens und aufgrund des Dendritenwachstums die Zykluslebensdauer verringert ist.

[0003] Um dieses Problem zu eliminieren, sind Untersuchungen an einer Li-Al-Legierung und an verschiedenen Arten von Kohlenstofffasermaterialien als negative Elektrodenmaterialien durchgeführt worden. Neue Probleme wie die Abnahme der mechanischen Festigkeit und die Verschlechterung der Selbstentladungseigenschaften sind jedoch mit diesen Materialien entstanden.

[0004] Bezuglich der „Schaukelstuhl“-Zelle handelt es sich bei Lithium um die einzige ionische Spezies, die zwischen den Elektroden während des Ladens und Entladens hin- und herwandert. Spezifisch wandern während des Beladens intercalierte Lithiumionen von der Kathode, beispielsweise $LiMn_2O_4$, durch den Elektrolyt zur Anode, wo sie ein Elektron während des Prozesses des Intercalierens in den Kohlenstoff aufnehmen. Während der Entladung läuft die umgekehrte Reaktion ab, d. h. das ungeladene Lithium im Kohlenstoff verliert ein Elektron an den äußeren Kreislauf wenn es zu Li^+ ionisiert, welches zur Kathode wandert und in diese eintritt, gleichzeitig mit lokaler Reduktion des Oxidgitters durch ein Elektron aus dem äußeren Kreislauf. Die Halbzahlenreaktionen sind für das Entladen unten gezeigt.



[0005] Das Lithiumionensystem des Standes der Technik ist durch eine intercalierbare Kohlenstoffanode und eine intercalierbare Metalloxidkathode variabler Valenz üblicherweise auch in Beimischung mit Kohlenstoff für die Leitfähigkeit gekennzeichnet. Es ist die Verwendung der Kohlenstoffanode, das das Schaukelstuhlsystem von den früheren Konfigurationen unter Anwendung von Lithiummetallanoden unterscheidet. Diese letzteren litten an Sicherheitsproblemen, bezogen auf die Dendritenbildung, das Flocken und Abbröckeln von Lithiummetall, was wiederum zu gefährlich hohen Reaktionsraten und zu Nebenreaktionen mit dem Elektrolyt führt. Diese Sicherheitsprobleme werden durch Fehlen einer großvolumigen Lithiumphase im Wesentlichen umgangen.

[0006] Die Entwicklung neuer, stärker oxidationsbeständiger Elektrolyte und auf längere Sicht die Entwicklung von Polymerelektrolyten trägt auch zu sichereren Li-Zellen bei. Nichtsdestotrotz nutzen diese Batterien sehr reaktive Elektrodenmaterialien und Systeme. Untersuchungen sogar der Li-Intercalationselektrode legen nahe, dass sie ordentlich konstruiert sein muss, um bei Beschädigung oder Kurzschlußbedingungen eine außer Kontrolle geratene Reaktion zu vermeiden.

[0007] Obwohl beide Elektroden der Lithiumionenzelle Kohlenstoff nutzen, wurden diese Kohlenstoffe wie die meisten Elektrodenmaterialien aus denjenigen ausgewählt, die im Handel verfügbar waren. Dass weder die Anoden- noch die Kathodenleistung befriedigend waren, ist aus der geringen Energiedichte und der schlechten Annäherung an die theoretische Energiedichte ersichtlich. Die gegenwärtig verfügbare Lithiumionenbatterie weist nur aufgrund ihrer inherenten Thermodynamik kommerzielle Nützlichkeit auf und trotz ihrer weniger als optimalen Kinetik und Konstruktion.

[0008] Eine Zielverwendung für Fibrillen sind Elektroden und Stromsammler. Fibrillen sind ca. 100 Å im Durchmesser, katalytisch gezogene, graphitische Fasern, typischerweise zahlreiche Mikrometer lang. Während Fibrillen graphitisch sind, erzwingen die geometrischen Beschränkungen einige Unterschiede zu reinem Graphit. Wie Graphit setzen sich die Fibrillen aus parallelen Schichten von Kohlenstoff zusammen, jedoch in Form einer Serie konzentrischer Röhrchen, die um die longitudinale Achse der Faser angeordnet sind, im Gegensatz zu den Mehrfachschichten flacher graphitischer Bögen. Somit können sich aufgrund der geometri-

schen Einschränkungen hinsichtlich des kleinen Durchmessers der Fibrillen die Graphitschichten nicht so präzise bezüglich der unteren Schichten ausrichten, wie dies flache Graphitbögen können. Die Elektronenbeugung mit konvergenten Strahlen hat bestätigt, dass die graphitischen (002) Ebenen entlang des Röhrchens orientiert sind, was zu hoher Kristallinität passt.

[0009] Die Fibrillen werden durch In-Kontakt-Bringen von Katalysatorteilchen mit gasförmigem Kohlenwasserstoff in einer wasserstoffreichen Atmosphäre gezogen. Ihre Durchmesser werden durch die Größe der Katalysatorteilchen bestimmt und liegen im Durchschnitt bei 7–12 nm. Die Längen betragen einige Mikrometer. Es handelt sich um hohle Röhrchen mit Wandstärken von 2 bis 5 nm. Die Wandungen sind im Wesentlichen konzentrische Röhrchen einzelner Graphitschichten, die zu Zylindern gerollt sind. In Abständen entlang der Länge einer Faser können einige der inneren Schichten sich zu halbkugelförmigen Septen biegen, die das hohle Innere überspannen. In der Nähe derselben können die Wandungen über einen kurzen Abstand in verschachtelte Kegelscheiben übergehen. Diese reflektieren Änderungen hinsichtlich der Katalysator/Kohlenstoff-Grenzfläche während des Wachstums der Fibrille. Anders als andere katalytische, dampfgezogene Kohlenstofffasern sind sie frei von weniger organisiertem pyrolytischen Kohlenstoff auf ihren Oberflächen.

[0010] Wie aus ihrer Struktur und ihrer Ähnlichkeit zu Graphit zu erwarten wäre, sind die Fibrillen leitfähig. Während die Leitfähigkeit der einzelnen Fibrillen schwierig zu messen ist, hat ein jüngerer Versuch einen geschätzten Widerstandswert von $9,5 (\pm 4,5) \text{ m}\Omega \text{ cm}$ ergeben, einen Widerstand, der etwas höher ist als derjenige, der typisch für graphitisierten Kohlenstoff gemessen wird, jedoch konsistent ist mit dem, was jüngst für Buckytubes (Streueröhrchen) gemessen wurde.

[0011] Die Fibrillen können zu Makrostrukturen zusammengesetzt werden, bestehend aus miteinander verbundenen Fibrillen-Nanoröhrchen, vergleichbar Filzmatten. Die große Anzahl an Kontakten zwischen einzelnen, leitfähigen Fibrillen in der Fibrillenmatte führt zu Matten mit gleichfalls hohen Leitfähigkeiten.

[0012] Die Porosität der homogenen Fibrillenmatten wird durch die Gesamtdichte der Matte bestimmt. Die Porosität kann weiter durch Co-Aufschlämmen der Fibrillen mit Makrofasern (beispielsweise Glas oder Kohlenstoff) vor der Bildung der Matte bestimmt werden. Diese Technik zur Bildung sowohl homogener als auch co-aufgeschlammter Fibrillenmatten ist sowohl im Labormaßstab angemessen und lässt sich leicht unter Anwendung des Fasernäßlegens (beispielsweise der Papierherstellung) in den großen Maßstab überführen.

[0013] Aufgrund ihres kleinen Durchmessers weisen die Fibrillen eine Oberfläche von ca. $200 \text{ m}^2/\text{g}$ auf, wie mittels BET-Messung bestimmt. Auf den Wert für die Oberfläche kann man auch durch Berechnungen auf Basis der mittleren Fibrillendimensionen kommen. Diese Übereinstimmung zwischen Berechnung und BET-Messung belegt, dass es sich die $200 \text{ m}^2/\text{g}$ alle auf der äußeren Oberfläche der Fibrillen befinden. Die analytische Elektrochemie der Fibrillenmatte als Elektroden belegt, dass die gesamte Fibrillenoberfläche für elektrochemische Prozesse zur Verfügung steht. Beispielsweise schwankt die Doppelschicht-Beladungskapazität der Fibrillenmatten als Elektroden linear mit der Masse an Fibrillen in der Elektrode über einen breiten Bereich an Fibrillenmattendichten. Die Fibrillen gestatten eine Kombination aus konstanter Porengröße und hoher Oberfläche, die mit anderen leitfähigen Kohlenstoffen nicht verfügbar ist.

[0014] Solche offenen Netze prägen ihre hohe äußere Oberfläche und infolgedessen elektrochemische Verfügbarkeit jedem chemischen System auf, das auf diesen abgeschieden oder physikalisch in Matten derselben verwoben werden kann.

[0015] Gegenwärtig verfügbare Lithiumionenbatterien nutzen einen intercalierbaren Kohlenstoff als Anode. Die maximale Energiedichte solcher Batterien entspricht der Intercalationsverbindung C_6Li , mit einer spezifischen Kapazität von 372 A-Stunden/kg.

[0016] Die Fähigkeit, Lithium zu intercalieren, ist kritisch. Klassischerweise erfordert dies eine relativ gute Graphitstruktur. Das Intercalat ist eine echte Verbindung, entsprechend einer Zusammensetzung von C_6Li .

Aufgaben der Erfindung

[0017] Die Aufgabe dieser Erfindung besteht darin, die oben genannten Probleme der herkömmlichen Technologie zu lösen und eine Lithiumbatterie bereitzustellen, wodurch die Abnahme hinsichtlich der Zykluslebensdauer aufgrund der Reaktionen zwischen der negativen Elektrode und dem Lösungsmittel und aufgrund der Bildung von Dendriten inhibiert ist und mit der überlegene Selbstentladungseigenschaften gegeben sind.

[0018] Eine andere Aufgabe besteht darin, eine Lithiumbatterie unter Anwendung von Geus-Fibrillen und von Lithiumintercalaten bereitzustellen.

[0019] Eine andere Aufgabe besteht darin, die Verbesserungen hinsichtlich der Leistung von Lithiumionenbatterien durch Anwendung von Kohlenstofffibrillen-Nanoröhrchen als Stromsammel für beide Elektroden zu erforschen.

[0020] Noch eine weitere Aufgabe besteht darin, hohe Energiedichten in wiederaufladbaren Lithiumzellen bereitzustellen, ermöglicht durch die Ausnutzung der hohen zugänglichen Oberfläche von Fibrillen ($200 \text{ m}^2/\text{g}$), geformt in dreidimensionale leitfähige Netzwerke. Lithium wird in den intercalierbaren Elektrodenstrukturen abgeschieden, d. h. dem Kohlenstoff an der Anode, LiMn_2O_4 oder einem anderen Redoxsystem an der Kathode,

auf solche Weise, dass kein Teil der intercalierbaren Strukturen mehr als einige hundert Angstrom sowohl von der Elektrolytgrenzfläche als auch dem Fibrillennetzwerk selbst entfernt ist, das als Stromsammel und struktureller Träger dient.

[0021] Diese und andere Aufgaben, Merkmale und Vorzüge der Erfindung werden aus der folgenden Beschreibung ersichtlich, und die neuen Merkmale werden in den angefügten Ansprüchen besonders dargestellt.

Zusammenfassung der vorliegenden Erfindung

[0022] Die Erfindung richtet sich auf eine Lithiumbatterie, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder beide Elektroden ausgebildet sind unter Anwendung eines Kohlenstofffibrillenmaterials, zusammengesetzt aus einem Aggregat von Fibrillen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,1 bis 100 um, in dem feine, filiforme Kohlenstofffibrillen von 3,5 bis 75 nm Durchmesser miteinander verwoben sind.

[0023] Es wird nunmehr auch angenommen, dass nicht aggregierte Fibrillen, wie sie in der US-Patentanmeldung der Seriennummer 08/057 328, eingereicht 5. Mai 1993, offenbart sind, in den Elektroden der Erfindung genutzt werden können. Der Ausdruck „Ansammlung“ bezieht sich auf jede Konfiguration einer Masse einzelner Fibrillen und umfasst miteinander verwobene wie auch diskrete Fibrillenausführungsformen.

[0024] In einer bevorzugten Ausführungsform stellt die Anode ein Kohlenstofffibrillenaggregat oder eine nicht-aggregierte Fibrillenriasse dar, intercaliert mit Lithium.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0025] Die Erfindung wird klarer und vollständiger aus der folgenden genauen Beschreibung verstanden werden, wenn diese unter Bezugnahme auf die angefügten Zeichnungen gelesen wird, in denen

[0026] **Fig. 1** eine Querschnittsansicht eines Beispiels einer Batterie dieser Erfindung ist. Wie in **Fig. 1** gezeigt, wird mit 1 eine negative Elektrodenbahn bezeichnet; ist 2 ein Separator und ist 3 eine positive Elektrodenbahn.

Genaue Beschreibung der Erfindung

[0027] Die Erfindung richtet sich breit auf eine Lithiumbatterie, gekennzeichnet dadurch, dass eine oder beide Elektroden unter Anwendung eines Kohlenstofffibrillenmaterials gebildet sind.

[0028] Die Elektroden werden gebildet unter Anwendung eines Kohlenstofffibrillenmaterials, bestehend aus einem Aggregat oder einer nicht-aggregierten Masse von Fibrillen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,1 bis 100 um, worin feine, filiforme Kohlenstofffibrillen von 3,5 bis 75 nm Durchmesser vorhanden sind.

[0029] Der Spinel LiMn_2O_4 scheint das beste der bekannten Kathodensysteme aus Metallen variabler Valenz zu sein. Um die Vorzüge der Fibrillen auszunutzen, scheidet man dann lithiertes Mangandioxid auf oder innerhalb derselben ab.

[0030] Die herkömmliche Synthese von LiMn_2O_4 involviert eine mit Fibrillen inkompatible Oxidationschemie. Niedrigtemperatursynthesen werden durchgeführt.

[0031] Wenn die Ausfällung in Anwesenheit einer Aufschämmung von Fibrillen erfolgt und das Produkt filtriert wird, sollte es sich bei dem Produkt um eine Fibrillenmatte handeln, enthaltend „Inseln“ von LiMn_2O_4 , die notwendigerweise sehr klein sind, und zwar aufgrund der kleinen Räume innerhalb der Matte. Hyperion hat ein Programm durchgeführt, das sich auf die Abscheidung von MnO_2 in Fibrillenelektroden richtete, das einen ähnlichen Ansatz nutzte und Fibrillenmatten mit sehr kleinen MnO_2 -Crystalliten, die innerhalb derselben angeordnet waren, ergab. Die TEM zeigt, dass eine solche Matte MnO_2 -Einschlüsse von etwa 100 Å Größe aufweist. Das gewünschte LiMn_2O_4 sieht ähnlich aus.

[0032] Es ist gezeigt worden, dass Lithium-Intercalate in der Anode umfassende Batterien möglich sind. Erfolgreiche Lithiumbatterien, hergestellt aus Geus-(Gräten)-Fibrillen und Lithiumintercalaten als Anoden liegen ebenfalls im Bereich der Erfindung.

[0033] Kinetiken und Energetiken der Lithiumspeicherung wurden an carbonisierten Elektrodenmaterialien untersucht. Fibrillen/Kohlenstoff-Elektroden werden sowohl über potentiostatische als auch galvanostatische Methoden bewertet, um die Energetiken und Kinetiken des Lithiumeinbaus und der -Freisetzung in standartisierten Drei-Elektroden-Referenzzellen zu ermitteln und zwar unter Anwendung von $\text{LiClO}_4/\text{PC}/\text{DEM}$ und einem Lithiummetall als Gegenstück/Referenz. Fibrillen/Kohlenstoff-Elektroden werden über einen weiten Bereich von Ladungs- und Entladungsraten bewertet. Die Elektrodenkandidaten, die höchste Kapazitäten oder Ladungs/Entladungsraten zeigten, werden weiter hinsichtlich der Zykluslebensdauer bewertet. Lithüertes Mangandioxid wird unter Anwendung von Ausfällungsmethoden hergestellt.

[0034] Die Vorzüge der Erfindung sind diejenigen, die aus den wesentlichen Verbesserungen bezüglich der wiederaufladbaren tragbaren Energiespeicherung stammen. In näherer Zukunft stellt das Ziel tragbare elektronische Geräte dar, in welchem Markt verfügbare Lithiumionenbatterien beginnen, mit etablierteren Nickelc-

admium- und Nickelmetallhydrid-Batterien in den Wettbewerb zu treten. In langer Hinsicht stellt das Ziel das elektrische Auto dar. Klar bieten Lithiumbatterien Vorteile gegenüber den traditionellen Blei/Säure-Systemen. Schaukelstuhlbatterien weisen bereits eine weit höhere Energiedichte auf, eines der kritischen Leistungsparameter für EV.

[0035] Es ist gezeigt worden, dass Fibrillen sowohl eine hohe Oberfläche als auch eine kontrollierte Porosität bieten, um ein Verringern der Diffusionswiderstände zu unterstützen. Diese Eigenschaft kann eine bessere Dichte bei konstanter Energiedichte erzeugen.

[0036] Man erwartet auch, Verbesserungen hinsichtlich der Batterielebensdauer von den Elektroden auf Fibrillenbasis zu sehen. Beispielsweise sollten, da man sich nicht auf den Spinel als mechanische Basis dieser Elektrode stützt, Prozesse, die zur Desintegration von LiMn_2O_4 führen, unwesentlich werden. Stückchen bis hinab zu 100 Å lassen sich leicht innerhalb der Elektrode halten und sollten fortgesetzt zur Elektrochemie beitragen.

[0037] Eine weitere Basis für die Verbesserung hinsichtlich der Lebensdauer unter Anwendung von Fibrillen als Kohlenstoffkomponente der Anode stammt aus ihrem Mangel an rückständigem Sauerstoff auf Kantenkohlenstoffen, da die Fibrillen in einer hochreduzierenden Atmosphäre erzeugt werden. Ihre Handhabung kann so gemanagt werden, dass der Level an chemisch gebundenem Sauerstoff so gering wie erforderlich gehalten wird. Ein solcher gebundener Sauerstoff ist als Katalysator für die schädigenden Elektrolytreaktionen impliziert worden.

[0038] Ein weiterer, nicht quantifizierbarer Vorteil würde sich aus dem Ersetzen von nicht wiederaufladbaren Primärzellen in der Verbraucheranwendung durch wiederaufladbare Lithiumionenzellen ableiten. Obwohl wiederaufladbare wie auch AA-, C- und D-Zellen für einige Zeit verfügbar gewesen sind, sind sie vom Verbraucher nicht angenommen worden. Eine Lithiumionenzelle könnte der Schlüssel für die Annahme durch den Verbraucher sein dann, wenn sie ausreichend hohe Energiedichte hätte, d. h. signifikant leichter als eine herkömmliche alkalische MnO_2 -Zelle wäre.

[0039] Der Durchmesser der Kohlenstofffibrillen, die in dieser Erfindung genutzt werden, sollte 3,5 bis 75 nm betragen und vorzugsweise 5 bis 30 nm, und ihre Länge sollte mindestens größer als das 5-fache ihres Durchmessers und vorzugsweise das 10^2 bis 10^4 -fache ihres Durchmessers betragen.

[0040] Wenn der Durchmesser der Kohlenstofffibrillen 75 nm übersteigt, nimmt ihre Wirksamkeit beim Bereitstellen von Leitfähigkeit ab. Wenn er kleiner als 3,5 nm ist, können die Fibrillen sich zerstreuen und schwierig zu handhaben werden. Wenn die Länger der Kohlenstofffibrillen weniger als das 5-fache ihres Durchmessers beträgt, ist die Leitfähigkeit verringert.

[0041] Ein Aggregat wird gebildet, in dem die Kohlenstofffibrillen fein und filiform sind und in dem sie miteinander verwunden sind. Der mittlere Teilchendurchmesser des Aggregats sollte 0,1 bis 100 um, vorzugsweise 0,2 bis 50 um und stärker bevorzugt 0,2 bis 30 um betragen. Wenn der mittlere Teilchendurchmesser 100 um übersteigt, neigt eine Mischung mit Bindemittelpulver dazu, unzureichend zu sein, wenn das Aggregat als negative Elektrode einer Lithiumbatterie genutzt wird. Wenn der mittlere Teilchendurchmesser kleiner als 0,1 um ist, tritt die Infiltration der elektrolytischen Lösung nicht leicht auf und tritt auch die Intercalationsreaktion der Lithiumionen nicht leicht auf, wenn das Aggregat als die negative Elektrode einer Lithiumbatterie genutzt wird.

[0042] Der 90%-Durchmesser (d_{90}), bei dem es sich um den Index der Verteilung des Aggregats handelt, sollte kleiner als 100 m, vorzugsweise kleiner als 80 m und stärker bevorzugt kleiner als 50 m sein. Zusätzlich ist der 90 %-Durchmesser kleiner als das 7,5-fache des mittleren Teilchendurchmessers.

[0043] Der mittlere Teilchendurchmesser (dm) und der 90 %-Durchmesser (d_{90}) in dieser Erfindung sind so definiert, dass sie die Beziehungen erfüllen, die in den folgenden Formeln angegeben sind. Hier wird d_{min} als der minimale Teilchendurchmesser und d_{max} als der maximale Teilchendurchmesser in der Teilchengrößenverteilung genommen, in der das volumetrische Verhältnis Vd des Teilchendurchmessers d als Wahrscheinlichkeitsvariable genommen wird.

Formel 1:

$$0,5 = \sum_{d_{min}}^{dm} Vd \quad \text{oder} \quad 0,5 = \sum_{dm}^{d_{max}} Vd$$

Formel 2:

$$0,9 = \sum_{d_{min}}^{d_{90}} Vd$$

[0044] Das Aspektverhältnis der Kohlenstofffibrillen, die das Kohlenstofffibrillenaggregat bilden, sollte üblicherweise größer als 5, vorzugsweise größer als 100 und stärker bevorzugt größer als 1000 sein. Zusätzlich sind die Fibrillen üblicherweise tubulär mit einem hohlen Kern.

[0045] Darüber hinaus sollten diese Kohlenstofffibrillen keine kontinuierliche Schicht aus thermischem Kohlenstoff aufweisen und sollten zahlreiche Graphitschichten parallel zur Fibrillenachse haben. Der Anteil der Oberfläche, der mit der oben genannten Beschichtung aus thermischem Kohlenstoff beschichtet ist, sollte üblicherweise weniger als 50 %, vorzugsweise weniger als 25 % und stärker bevorzugt weniger als 5 % ausmachen.

[0046] Die Kohlenstofffibrillen, die in dieser Erfindung genutzt werden, können beispielsweise unter Anwendung von Kohlenstofffibrillen als Rohmaterial erhalten werden, hergestellt über das Verfahren, beschrieben in der japanischen Patentanmeldung Nr. 2-503334 (1990). Dieses Material kann in ungeänderter Form verwendet werden oder kann chemischer oder physikalischer Behandlung unterworfen werden, nach der es einer Pulverisierungsbehandlung unterworfen wird. Die chemische oder physikalische Behandlung kann vor oder nach der Pulverisierungsbehandlung erfolgen.

[0047] Beispiele für physikalische oder chemische Behandlungen der Kohlenstofffibrillen schließen die Oxidation mit Salpetersäure, die Oxidation mit Ozon, eine organische Plasmabehandlung, eine Beschichtung mit Harzen wie Epoxyharzen und eine Behandlung mit Kupplungsmitteln wie organischem Silizium und Titanverbindungen ein.

[0048] Der Pulverisierungsapparat kann beispielsweise eine pneumatische Mühle (Strahlmühle) oder eine Stoßmühle sein. Da diese Mühlen kontinuierlich betrieben werden können und da die pro Zeiteinheit behandelte Menge größer als diejenige einer Kugelmühle oder Vibrationsmühle ist, können die Pulverisierungskosten gesenkt werden. Zusätzlich lässt sich ein uniformes Kohlenstofffibrillenaggregat mit enger Teilchengröße-Verteilung erhalten, indem man einen Klassifizierungsmechanismus in die Mühle installiert oder indem man einen Klassifizierer wie einen Zyklon (Fliehkraftabscheider) in der Produktionslinie installiert.

[0049] Die Bestimmung des Teilchendurchmessers des Aggregats erfolgte wie folgt. Das Kohlenstofffibrillenmaterial wurde in eine wässrige Lösung eines Detergents eingeführt und mit einem Ultraschallhomogenisator behandelt, um eine wässrige Dispersion zu bilden. Die Bestimmung erfolgte unter Anwendung eines Meßgeräts für die Teilchengröße-Verteilung vom Typ der Laserbeugung mit dieser wässrigen Dispersion als Testmaterial. Das Kohlenstofffibrillenmaterial wurde mit Bindemittelpulver gemischt und die Mischung geknetet, wonach sie in Form eines Bogens gegossen wurde. Dieser Bogen wurde als negative Elektrode genutzt. Es gibt keine speziellen Einschränkungen hinsichtlich der Zusammensetzung des Bindemittels, und Polyethylen oder Polytetrafluorethylen können verwendet werden.

[0050] Es gibt keine speziellen Einschränkungen hinsichtlich der Zusammensetzung der positiven Elektrode. Beispielsweise kann ein Oxid oder Sulfid von Vanadium, Mangan, Molybdän, Niob, Titan oder Chrom als aktive Substanz genutzt werden; Graphit kann als leitfähiges Material genutzt werden; und Polytetrafluorethylen kann als Bindemittel genutzt werden. Diese Materialien können zur Bildung eines Bogens geknetet werden, wonach Lithium auf demselben als Ergebnis der Bildung geträgert werden kann.

[0051] Weiterhin ist die Bildung von Elektroden mit vergrößerter Oberfläche über die Elektropolymerisation und anschließende Pyrolyse zum Erhalt von ungeordnetem Kohlenstoff, jedoch mit höherer Oberfläche möglich. Die vergrößerte Oberfläche kann hier in Form von flachen polymerischen Bändern vorliegen. Bestimmt ist dies die erste Beschreibung einer vergrößerten Oberfläche aus ungeordnetem Kohlenstoff auf Basis von Fibrillen. Die Verwendung von Geus-Fibrillen ist erhältlich als Zusammensetzung der positiven Elektrode.

[0052] Es gibt keine speziellen Einschränkungen hinsichtlich der Zusammensetzung der Elektrolytlösung. Beispielsweise kann diese durch Anwendung von Lithiumperchlorat, Lithiumthiocyanat oder Lithiumborfluorid als Trägerelektrolyt hergestellt werden, wobei Propancarbonat, Dimethoxyethan und Tetrahydrofuran einzeln oder in Mischung als Lösungsmittel genutzt werden.

[0053] Es gibt keine speziellen Einschränkungen hinsichtlich des Separators. Beispielsweise kann ein nicht gewebtes Gewebe aus Polypropylen genutzt werden.

[0054] Die Erfindung wird genauer beschrieben und zu verstehen sein unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele, die zur Veranschaulichung gegeben werden.

Beispiel 1

[0055] Ein Kohlenstofffibrillenmaterial, das einen Kohlenstofffibrillendurchmesser von 13 nm umfasst und einen mittleren Teilchendurchmesser des Aggregats von 3,5 µm aufwies und dessen 90 %-Durchmesser 8,2 µm betrug, wurde mit einem Polyethylenbindemittel in einem Gewichtsverhältnis von Kohlenstofffibrillenmaterial und Polyethylenbindemittel von 80 : 20 gemischt. Die Mischung wurde geknetet und anschließend zur Herstellung der negativen Elektrode in einen Bogen gegossen.

[0056] Cr₃O₈, Acetylenruß und Tetrafluorethylen wurden in einem Gewichtsverhältnis von Cr₃O₈, Acetylenruß und Tetrafluorethylen von 40 : 40 : 20 gemischt und die Mischung geknetet, wonach sie zur Herstellung der positiven Elektrode zu einem Bogen geformt wurde.

[0057] Eine 1 molare Propylencarbonatlösung von Lithiumperchlorat wurde als Elektrolyt hergestellt. Ein nicht gewebtes Gewebe aus Propylen, imprägniert mit diesem Elektrolyten, wurde zwischen den Bogen der posi-

ven Elektrode und den Bogen der negativen Elektrode insertiert, die anschließend in ein Gehäuse aufgenommen wurden, was eine Batterie der in **Fig. 1** gezeigten Struktur ergab.

[0058] Die Ladungs/Entladungs-Zyklus-Eigenschaften der Batterie, die erhalten worden war, wurden auf der Basis des Ausmaßes der Verschlechterung, C/Co (%), des anfänglichen Kapazitätswertes, Co (mAh), bewertet, wenn das Beladen für 6 Stunden bei einer konstanten Spannung von 3 V und die kontinuierliche Entladung für 6 Stunden bei einem konstanten Widerstand von 10 kΩ bei Raumtemperatur (25°C) wiederholt wurden.

[0059] Die Selbstentladungseigenschaften wurden durch Untersuchen des Maßes der Verschlechterung C/Co (%) des anfänglichen Kapazitätswertes, Co (mAh), bewertet, wenn eine bei Raumtemperatur (25°C) beladene Batterie bei Raumtemperatur (25°C) gelagert wurde.

[0060] Die Ergebnisse der Ladungs/Entladungs-Zyklus-Eigenschaften der Batterie über C/Co (%) und die Selbstentladungseigenschaften über C/Co (%) sind in Tabelle 1 unten dargestellt.

Tabelle 1

Ladungs/Entladungs-Zyklus-Eigenschaften	C/Co (%)
(Zyklen)	
100	98
200	95
500	92
1000	90
Selbstentladungseigenschaften	C/Co (%)
(Tage)	
10	98
50	95
100	90

[0061] Die Lithiumbatterie der Erfindung wies eine lange Ladung/Entladungs-Zyklus-Lebensdauer auf und wies auch überlegene Selbstentladungseigenschaften auf.

[0062] Das Kohlenstofffibrillenmaterial, das in dieser Erfindung genutzt wird, stellt ein Aggregat von feinen, filiformen Kohlenstofffibrillen dar, aus welchem Grund eine glatte Infiltration der Elektrolytlösung vorliegt, wenn dieses als negative Elektrode in Lithiumbatterien genutzt wird. Darüber hinaus wird, da es eine große effektive Oberfläche aufweist, die Lithiumioneninsertionsreaktion uniform und schnell über die gesamte negative Elektrode bewirkt. Aus diesem Grund werden Reaktionen zwischen der negativen Elektrode und dem Lösungsmittel wie auch die Dendritenbildung in größerem Ausmaß kontrolliert als mit herkömmlichen Kohlenstofffibrillenmaterialien und sind die Ladungs/Entladungs-Zykluslebensdauer und die Selbstentladungseigenschaften verbessert.

Beispiel 2

[0063] Beispiel 1 wurde wiederholt unter Anwendung von Geus-Fibrillen (Grätenfibrillen). Ähnliche Ergebnisse wurden erzielt.

[0064] Nach solch genauer Beschreibung der bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist zu verstehen, dass die durch die angefügten Ansprüche definierte Erfindung nicht auf spezielle Details beschränkt ist, die in dieser Beschreibung gegeben werden, da viele Variationen derselben ohne Abweichung vom Bereich der vorliegenden Erfindung möglich sind.

Patentansprüche

1. Lithiumbatterie, einschließlich eine Anode, die ein Kohlenstoff-Fibrillen-Material enthält, das eine Anhäufung bzw. ein Aggregat von Fibrillen oder eine Ansammlung von Fibrillen umfasst, worin Kohlenstoff-Fibrillen mit einem Durchmesser von 3,5 bis 75 mit vorliegen, zwischen denen Lithium eingelagert ist.

2. Lithiumbatterie, einschließend eine Anode, die ein Kohlenstoff-Fibrillen-Material enthält, das aus einer Anhäufung bzw. einem Aggregat von Fibrillen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,1 bis 100 um oder einer Ansammlung von Fibrillen zusammengesetzt ist, worin Kohlenstoff-Fibrillen mit einem Durchmesser von 3,5 bis 75 nm vorliegen, zwischen denen Lithium eingelagert ist.
3. Lithiumbatterie nach Anspruch 1 oder 2, worin die Anhäufung oder die Ansammlung einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,1 bis 100 um aufweist.
4. Lithiumbatterie nach Anspruch 1, 2 oder 3, die eine Kohlenstoff-Fibrillen enthaltende Kathode einschließt.
5. Lithiumbatterie nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, worin die Kohlenstoff-Fibrillen Fischgräten-Fibrillen umfassen, in denen Lithium eingelagert ist.
6. Lithiumbatterie nach Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5, worin die Kohlenstoff-Fibrillen einen Durchmesser von 5 bis 30 nm aufweisen.
7. Lithiumbatterie nach Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5, worin der mittlere Teilchendurchmesser zwischen 0,2 und 50 um beträgt.
8. Lithiumbatterie nach Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5, worin der mittlere Teilchendurchmesser zwischen 0,2 und 30 um beträgt.
9. Lithiumbatterie nach Anspruch 1 bis 6, worin die Kohlenstoff-Fibrillen eine Thermalrußbeschichtung von weniger als 25 % aufweisen.
10. Lithiumbatterie nach Anspruch 1 bis 6, worin die Kohlenstoff-Fibrillen eine Thermalrußbeschichtung von weniger als 5 % aufweisen.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

[Figure 1]

