



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101669236 B

(45) 授权公告日 2012. 08. 29

(21) 申请号 200880013909. 3

(22) 申请日 2008. 04. 24

(30) 优先权数据

119427/2007 2007. 04. 27 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 10. 27

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2008/057954 2008. 04. 24

(87) PCT申请的公布数据

W02008/136361 JA 2008. 11. 13

(73) 专利权人 丰田自动车株式会社

地址 日本爱知县

专利权人 斯亦安有限公司

(72) 发明人 矢野刚志 石川哲浩 齐藤慎治

泽井岳彦

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 段承恩 田欣

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006. 01)

H01M 4/36 (2006. 01)

H01M 4/04 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 2001126733 A, 2001. 05. 11,

JP 2001126733 A, 2001. 05. 11,

CN 1677718 A, 2005. 10. 05,

CN 1889290 A, 2007. 01. 03,

审查员 王维佳

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 1 页

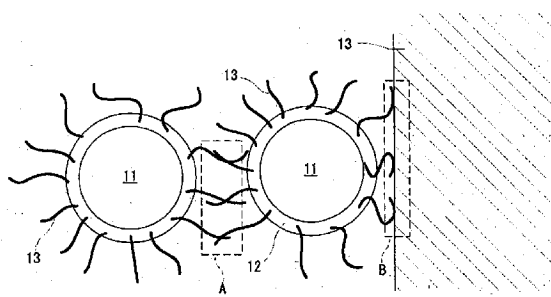
(54) 发明名称

二次电池用电极及其制造方法以及二次电池

(57) 摘要

本发明提供一种可实现高输出功率化的同时耐久性高的二次电池的二次电池用电极。所述二次电池用电极,其特征在于,具有电极材料,所述电极材料具有活性物质粉末(11)、由碳材料形成并附着在所述活性物质粉末(11)的表面的导电材料(12)、和与所述导电材料(12)结合的纤维状导电材料(13)。首先,通过使导电材料附着在活性物质粉末的表面,可稳定地维持活性物质粉末与导电材料之间的电连接。而且,使纤维状电极材料与附着在活性物质粉末的表面的导电材料结合。纤维状导电材料通过相互络合可维持电连接。即,即使电极材料产生变形,纤维状导电材料也可吸收变形、保持相互的接触并保持电连接,即使产生大的变形,与以往的导电材料相比也可不切断而维持电连接。

CN 101669236 B



1. 一种正极用的二次电池用电极,其特征在于,具有电极材料,所述电极材料具有:正极用的活性物质粉末;由碳材料形成并附着在所述活性物质粉末的表面的导电材料;和与所述活性物质粉末以及所述导电材料结合的纤维状导电材料,

其中,所述导电材料与所述纤维状导电材料之间被烧结。

2. 根据权利要求1所述的二次电池用电极,其中,所述导电材料为非晶碳材料、湍层碳材料和活性炭中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的二次电池用电极,其中,所述纤维状导电材料之中的至少一部分与多个所述导电材料结合。

4. 根据权利要求3所述的二次电池用电极,其中,多个所述纤维状导电材料之中的至少一部分跨设于附着在多个所述活性物质粉末的各自表面的所述导电材料之间。

5. 根据权利要求1所述的二次电池用电极,其中,所述活性物质粉末与所述导电材料之间被烧结。

6. 根据权利要求1所述的二次电池用电极,其中,所述纤维状导电材料含有碳纤维、石墨纤维和纳米碳管中的至少一种。

7. 根据权利要求6所述的二次电池用电极,其中,所述碳纤维是气相生长碳纤维和/或纳米碳纤维。

8. 根据权利要求1所述的二次电池用电极,其中,所述纤维状导电材料的纤维直径为5nm~200nm。

9. 根据权利要求1所述的二次电池用电极,其中,所述纤维状导电材料的纤维长度为100nm~50 μ m。

10. 根据权利要求1所述的二次电池用电极,其中,以所述活性物质粉末和所述导电材料的质量合计量为基准,所述纤维状导电材料的含量为1~10质量%。

11. 根据权利要求1所述的二次电池用电极,其中,表面附着有所述导电材料的所述活性物质粉末的比表面积为1m²/g以上。

12. 一种二次电池用电极的制造方法,其特征在于,具有:

附着结合工序,将由碳材料形成的导电材料和正极用的活性物质粉末以及纤维状导电材料混合,使其形成为在所述活性物质粉末表面附着了所述导电材料的状态的附着有导电材料的活性物质粉末,并且,将所述活性物质粉末和所述纤维状导电材料之间结合,从而得到电极材料;和

由得到的所述电极材料形成电极的工序。

13. 根据权利要求12所述的二次电池用电极的制造方法,其中,所述附着结合工序具有将活性物质原料和导电材料原料进行混合和烧成的工序,所述活性物质原料是通过烧成而生成活性物质粉末的原料,所述导电材料原料由通过烧成而生成导电材料的碳材料构成。

14. 根据权利要求12所述的二次电池用电极的制造方法,其中,所述附着结合工序具有将所述活性物质粉末和导电材料原料混合的工序,所述导电材料原料由通过烧成而生成导电材料的碳材料构成。

15. 根据权利要求12所述的二次电池用电极的制造方法,在所述附着结合工序中使所述活性物质粉末表面附着所述导电材料的工序和/或在所述纤维状导电材料与所述导电

材料之间形成化学键的工序,是将两者混合后,在惰性气氛下在 1500°C 以下进行烧成的工序。

16. 根据权利要求 12 所述的二次电池用电极的制造方法,其中,所述导电材料为非晶碳材料、湍层碳材料和活性炭中的至少一种。

17. 一种二次电池,是具有正极、负极、安装于所述正极与所述负极之间的隔膜和非水电解质的二次电池,其特征在于,

所述正极是具有电极材料的二次电池用电极或者采用二次电池用电极的制造方法制造的二次电池用电极,

所述电极材料具有:正极用的活性物质粉末;由碳材料形成并附着在所述活性物质粉末的表面的导电材料;和与所述导电材料结合的纤维状导电材料,

所述二次电池用电极的制造方法具有:

附着结合工序,将由碳材料形成的导电材料和正极用的活性物质粉末以及纤维状导电材料混合,使其形成为在所述活性物质粉末表面附着了所述导电材料的状态的附着有导电材料的活性物质粉末,并且,将所述活性物质粉末和所述纤维状导电材料之间结合,从而得到电极材料;和由得到的所述电极材料形成电极的工序。

二次电池用电极及其制造方法以及二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及二次电池用电极及其制造方法以及二次电池。

背景技术

[0002] 近年来要求锂二次电池等二次电池的更高容量化。以实现锂二次电池的高容量化为目的,研究并提出了:改良用于锂二次电池的电极的活性物质、以高密度充填那些活性物质、增加电极面积、如隔膜的薄膜化等那样减小对电池反应没有帮助的构件。例如,曾提出规定正极粒子粒径、细孔容积和比表面积的技术(专利文献1~4等)。

[0003] 但是,在包含专利文献1~4在内的到目前为止提出的方案,虽然从增大容量的观点来说是有效的,但是对于要求提高充放电时的电压平坦性和输出功率、进而要求维持该特性并且保持循环耐久性的用途(例如10年以上的耐久性)的电池而言难以说是有效的。

[0004] 例如,与镍镉电池、镍氢电池相比较,锂二次电池难以向需要大电流充放电的电动工具、混合动力汽车用途展开的理由之一,可以举出在伴有大电流放电的使用条件下的耐久性不充分。

[0005] 为解决该耐久性为目的,研究了在正负极活性物质粒子之间、这些活性物质与集电体之间的导电性维持。例如,对于即使电池寿命为2~4年左右也充分实用的手机、笔记本电脑用途的二次电池,以提高容量和电池寿命、确保其安全性为目的,曾提出了:在负极的电极复合材料层中添加混合中间相小球体碳和气相生长碳纤维中的至少一种来作为导电材料的方案(专利文献5)。然而,仅添加低电阻的导电材料时,不能保证在电极内均匀地分散,成为电池之间特性产生散差的一个原因。

[0006] 在此,上述用途基本上都是串联连接多个电池并在高电压下使用的情况,容量、输出功率、电阻等特性由于各电池(单元)的劣化而发生散差,由此引起电源自身的性能降低和不良情况,即使是在一个电池上产生的不良情况,也会给整个电源带来大的影响。

[0007] 专利文献1:日本特开平10-158005号公报

[0008] 专利文献2:日本特开平10-236808号公报

[0009] 专利文献3:日本特开平10-236809号公报

[0010] 专利文献4:日本特开2001-89118号公报

[0011] 专利文献5:日本专利第3867030号公报

[0012] 专利文献6:日本特开2006-244984号公报

发明内容

[0013] 可是,被认为是电池性能降低的较大原因的是电极内的导电性的降低。作为担负电极内的导电性的物质是与正负极中的活性物质一同混合的导电材料。通过均匀地混合、分散活性物质和导电材料,形成导电网络。

[0014] 作为在施加大电流负载来使用的情况下不能得到充分的耐久性的原因之一,可举出:在用大电流反复充放电时,正负极中的电极复合材料层反复膨胀、收缩,电极复合材料

层产生裂纹。若电极复合材料层产生裂纹,则活性物质粒子间、其与集电体之间的导电性丧失,电阻变大,结果是作为电池不能流通大电流,或容量降低,早期地达到寿命。

[0015] 因此,为了提高电池的耐久性,重要的是在均匀形成由活性物质和导电材料形成的导电网络的基础上维持该导电网络。

[0016] 作为实现该目标的现有技术,曾提出了涉及导电材料的方案(专利文献6)。即,提出了:不仅混合导电材料,而且在活性物质表面结合金属催化剂,使用从该金属催化剂上生长的碳纳米纤维作为导电材料。

[0017] 但是,一般认为:关于碳纳米纤维在金属催化剂上的生长,纤维直径、长度的控制较困难,难以得到均质的导电材料,另外,作为进行碳纳米纤维生长的方法不得不采用 CVD 等的生产率低的方法,不适用于如电池用材料那样需要大量生产的用途,并且,最重要的是在金属催化剂粒子上生长的碳纳米纤维未与金属粒子进行牢固结合,作为蒸发了的碳以范德华力附着于金属催化剂上。因此,一般认为作为长时间维持导电性的解决手段是不充分的。

[0018] 本发明是鉴于上述实际情况而完成的,其要解决的课题是提供在高输出功率化的同时耐久性高的二次电池和可实现这样的二次电池的二次电池用电极及其制造方法。

[0019] 本发明人们以解决上述课题为目的进行深入研究从而完成了本发明。即,解决上述课题的本发明的二次电池用电极,是正极用的电极,其特征在于,具有电极材料,所述电极材料具有:正极用的活性物质粉末;由碳材料形成并附着在上述活性物质粉末的表面的导电材料;和与上述活性物质粉末及上述导电材料结合的纤维状导电材料。

[0020] 首先,通过在活性物质粉末的表面附着导电材料,可稳定地维持活性物质粉末和导电材料之间的电连接。而且,通过使纤维状导电材料与活性物质粉末的表面结合,可兼备高输出功率特性和耐久性。通过纤维状导电材料相互络合,可维持电连接。

[0021] 因为具有通过纤维状导电材料相互络合而实现电连接的构成,所以可通过自身挠曲吸收所施加的变形、缓和应力。即,即使电极材料产生变形,纤维状导电材料也吸收变形,可保持相互的接触、保持电连接,即使产生大的变形,与以往的导电材料相比,也可不切断而维持电连接,因此,可以抑制由电连接的切断所导致的内部电阻的增加、活性物质粉末的孤立化,因此,难以引起输出功率降低和容量减少,可实现高的耐久性。另外,由于在纤维状导电材料之间可生成很多的络合,因此可实现高输出功率特性。

[0022] 以下使用示意图进行说明。着眼于包含在本发明的锂二次电池用电极的电极材料中的 1 种活性物质粉末来看,如图 1 所示,由活性物质粉末 11、附着在其周围的导电材料 12、和与导电材料 12 结合的纤维状导电材料 13 构成。

[0023] 在具有这样的构成的电极材料中,存在 2 种以上的活性物质粉末 11 时,通过在 2 种活性物质粉末 11 之间、1 种活性物质粉末 11 与集电体 13 之间各活性物质粉末 11 具有的纤维状导电材料 13 之间 (A) 接触乃至络合,可实现电连接(图 2)。由该纤维状导电材料 13 的络合带来的电连接对应力可灵活地应对,可在各种条件下持续地保持电连接。例如,即使图 2 中的 2 种活性物质粉末之间的距离因来自外部的应力等而拉开或接近,由于纤维状导电材料之间的络合的位置可移动,所以可以不对活性物质粉末和导电材料之间、导电材料和纤维状导电材料之间 (B) 施加应力而保持导电性。另外,不言自明,与以往的电极同样地,也可通过导电材料 12 之间接触来实现电连接。

[0024] 在此,在本说明书中,活性物质粉末和导电材料之间的“附着”是如下的概念,即不用说包括在活性物质粉末的表面和导电材料之间产生共价键的情况,还包括:通过导电材料的形状变为以分子水平仿照附着的活性物质粉末的表面形状的形状而粘附,从而以范德华力结合的情况、在活性物质粉末的表面的凹凸上嵌入导电材料进行机械性结合的情况。即使是由范德华力引起的结合,由于接触面积大,因此可实现牢固的结合。另外,是还包括在以分子水平粘附的基础上原子扩散那样的情况的概念。而且,还包括导电材料被覆活性物质粉末的周围的情况。例如,在即使在导电材料和活性物质粉末之间没有产生共价键的牢固结合,也以导电材料被覆活性物质粉末的周围的方式一体化的情况下,即使在导电材料和活性物质粉末之间没有生成共价键,也可保持两者之间的接触,因此可实现充分的导电性。

[0025] 另外,在本说明书中,所谓导电材料和纤维状导电材料之间的“结合”是包含以下情况的概念:在导电材料和纤维状导电材料之间产生共价键的情况;通过导电材料和纤维状导电材料以分子水平粘附,从而通过范德华力牢固结合的情况。另外,是还包含在以分子水平粘附的基础上原子扩散那样的情况的概念。而且,“结合”除了包含纤维状导电材料与导电材料接触的情况之外,还包含纤维状导电材料的一部分埋入导电材料,在该部分产生范德华力、共价键等的情况。

[0026] 另外,上述导电材料优选是非晶碳材料、湍层碳材料和活性炭中的至少一种。由于导电材料附着在活性物质粉末的表面,因此还可以对活性物质粉末的表面进行改性。在锂二次电池用电极的活性物质粉末中进行锂离子的吸藏和释放,但是锂离子的充放电反应在流过大电流的情况下,电子授受反应成为律速反应,因此伴随锂离子的吸藏和释放,在界面生成锂离子高分子膜、金属锂皮膜等的成为电阻的皮膜,成为内部电阻上升的一个原因。因此,通过在流过大电流时容易进行吸藏或释放锂离子的结晶结构具有混乱的部分,且使由非晶碳材料、湍层碳材料或活性炭形成的导电材料附着在活性物质粉末的表面,利用导电材料具有的簇结构,流过了大电流的情况下的锂离子的授受可与电子授受反应相应地顺利地进行,上述皮膜难以在界面生成,可提高最终的二次电池的输出功率特性。另外,在双电层电容器中,通过增大电极材料的比表面积,电池容量和输出功率特性提高,因此,优选使可增大比表面积的非晶碳材料、湍层碳材料或活性炭附着在活性物质粉末的表面。

[0027] 另外,优选具有上述纤维状导电材料中的至少一部分与多个上述导电材料结合的构成。在通过与各导电材料结合的纤维状导电材料之间的络合来实现导电材料之间的电连接基础上,还采用使纤维状导电材料与多个导电材料结合的构成,由此可更加切实地确保电连接。特别是作为多个导电材料,优选附着在多个活性物质粉末的各自表面。即,优选:多个上述纤维状导电材料中的至少一部分跨设于附着在多个上述活性物质粉末的各自表面的上述导电材料之间。其结果,可用纤维状导电材料将不同的活性物质粉末之间电连接。

[0028] 而且,通过上述活性物质粉末和上述导电材料之间、和/或上述导电材料和上述纤维状导电材料之间被烧结,可实现牢固的结合,因此优选。

[0029] 特别优选:上述纤维状导电材料含有碳纤维、石墨纤维、气相生长碳纤维、纳米碳纤维和纳米碳管中的至少一种。碳材料是在物理、化学上都稳定、导电性也优异的材料,其中,在此所举出的材料其可取得性也优异。

[0030] 上述纤维状导电材料的纤维直径优选为 5nm ~ 200nm。另外,上述纤维状导电材

料的纤维长度优选为 100nm ~ 50 μ m。另外, 优选 : 以上述活性物质粉末和上述导电材料的质量的合计量为基准, 上述纤维状导电材料的含量为 1 ~ 10 质量%。进而优选 : 在表面附着有上述导电材料的上述活性物质粉末的比表面积, 在用于正极的情况下为 1m²/g 以上, 在用于负极的情况下为 4m²/g 以上。

[0031] 另外, 解决上述课题的本发明的二次电池用电极的制造方法, 其特征在于, 具有 :

[0032] 附着结合工序, 将由碳材料形成的导电材料和正极用的活性物质粉末以及纤维状导电材料混合, 使其形成为在上述活性物质粉末表面附着了上述导电材料的状态的附着有导电材料的活性物质粉末, 并且, 将上述活性物质粉末和上述纤维状导电材料之间结合, 从而得到电极材料 ; 和

[0033] 由得到的上述电极材料形成电极的工序。

[0034] 在附着工序中, 形成为将导电材料切实地附着于活性物质粉末的表面的状态, 切实地实现了活性物质粉末和导电材料之间的电连接, 而且使纤维状导电材料与活性物质粉末表面结合, 由此使纤维状导电材料和活性物质粉末之间的电连接可靠。多个活性物质粉末之间的电连接、活性物质粉末和集电体之间的电连接由纤维状导电材料形成。

[0035] 另外, 上述附着结合工序优选是将活性物质原料和导电材料原料进行混合和烧成的工序, 所述活性物质原料是通过烧成而生成活性物质粉末的原料, 所述导电材料原料由通过烧成而生成导电材料的碳材料构成。另外, 上述附着结合工序优选是将上述活性物质粉末和导电材料原料混合的工序, 所述导电材料原料由通过烧成而生成导电材料的碳材料构成。

[0036] 特别是通过在上述附着结合工序中使上述活性物质粉末表面附着上述导电材料的工序和 / 或在上述纤维状导电材料与上述导电材料之间形成化学键的工序, 采用将两者混合后, 在惰性气氛下在 1500℃ 以下进行烧成的工序, 可在各附着或结合的材料之间产生牢固的结合, 因此可实现高的耐久性。

[0037] 进而, 优选上述导电材料为非晶碳材料、湍层碳材料和活性炭中的至少一种。

[0038] 另外, 解决上述课题的本发明的二次电池, 是具有正极、负极、安装于上述正极和上述负极之间的隔膜、和非水电解质的二次电池, 其特征在于, 上述正极是具有电极材料的二次电池用电极或者采用二次电池用电极的制造方法制造的二次电池用电极,

[0039] 上述电极材料具有 : 正极用的活性物质粉末 ; 由碳材料形成并附着在上述活性物质粉末的表面的导电材料 ; 和与上述导电材料结合的纤维状导电材料,

[0040] 上述二次电池用电极的制造方法具有 :

[0041] 附着结合工序, 将由碳材料形成的导电材料和正极用的活性物质粉末以及纤维状导电材料混合, 使其形成为在上述活性物质粉末表面附着了上述导电材料的状态的附着有导电材料的活性物质粉末, 并且, 将上述活性物质粉末和上述纤维状导电材料之间结合, 从而得到电极材料 ; 和

[0042] 由得到的上述电极材料形成电极的工序。

[0043] 通过采用具有高耐久性的本发明的二次电池用电极作为电极, 可提供具有高耐久性的二次电池。

[0044] 本发明的二次电池用电极及采用其制造方法制造的电极具有上述构成, 因此具有以下的作用效果。即, 本发明的二次电池用电极, 通过采用附着在活性物质粉末的表面的导

电材料和与该导电材料结合的纤维状导电材料来作为确保活性物质粉末之间的导电性、以及采用集电体的情况下的活性物质粉末和集电体之间的导电性的构件,可以从活性物质粉末的表面有效地集电。由于导电材料附着在活性物质粉末的表面,因此可切实地确保活性物质表面的导电性,在通过纤维状导电材料与纤维状导电材料结合来切实地确保导电性的基础上,吸收由于电极材料的膨胀、收缩等而产生的变形,即即使施加变形、纤维状导电材料自身变形,也可维持纤维状导电材料和导电材料之间以及纤维状导电材料之间的接触,因此,可充分确保作为整体的导电性。

[0045] 附图说明

[0046] 图 1 是表示本发明的二次电池用电极中含有的活性物质粉末及其周边的情况的示意图。

[0047] 图 2 是表示本发明的二次电池用电极中含有的活性物质粉末及其周边的情况的示意图。

[0048] 附图标记说明:

[0049] 11:活性物质粉末、12:导电材料、13:纤维状导电材料、14:集电体。

具体实施方式

[0050] 基于以下实施方式,对本发明的二次电池用电极及其制造方法以及二次电池进行详细说明。在以下实施方式中,基于采用锂二次电池作为二次电池的情况进行说明。另外,本发明的二次电池用电极当然可以适用于锂二次电池,此外,可适用于以将有助于电池反应的活性物质制成粉末状的状态使用的电池。

[0051] (锂二次电池用电极及其制造方法)

[0052] 本实施方式的锂二次电池用电极是正极用的电极,具有电极材料和根据需要选择的其他构件。作为其他构件可以例举:(1)从电极材料集电的集电体、(2)作为起到将活性物质粉末、导电材料和纤维状导电材料的各材料之间粘结的作用的材料的粘结材料。作为集电体,可例举金属的薄膜。例如作为集电体可举出铝箔。

[0053] 电极材料具有正极用的活性物质粉末、导电材料、纤维状导电材料和根据需要选择的其他材料。

[0054] 活性物质粉末,除了是由可吸藏、释放锂离子的在锂二次电池中可采用的材料构成的粉末以外,没有特别限定。对粒径没有特别限定。

[0055] 对于正极所采用的活性物质粉末(正极活性物质粉末),可采用锂过渡金属复合氧化物等公知的正极活性物质。锂过渡金属复合氧化物其电阻低、锂离子的扩散性能优异,可得到高的充放电效率和良好的充放电循环特性,因此是作为活性物质粉末较理想的材料。例如为锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物、锂铁磷氧化物、在各氧化物中添加或置换了Li、Al、Cr等过渡金属的材料等。另外,在将这些锂-金属复合氧化物作为正极活性物质的情况下,也可将这些复合氧化物混合多种来使用。

[0056] 作为参考负极所采用的活性物质粉末(负极活性物质粉末),可例举石墨、非晶碳等碳材料、合金系的负极活性物质。特别是通过采用碳材料,可使比表面积较大,因此,可加快锂的吸藏、释放速度。其结果,在大电流下的充放电特性、输出、再生密度变得良好。其中,更优选由结晶性高的天然石墨、人造石墨等构成的碳材料。通过使用这样的结晶性高的碳

材料,可以提高负极的锂离子授受效率。

[0057] 导电材料是由附着在活性物质粉末的表面的碳材料构成的。作为构成导电材料的碳材料,优选是晶体结构为湍层或非晶的碳材料。具体来说,可举出炭黑、乙炔黑等。另外,也优选采用非晶的部分为一部分的活性炭。

[0058] 导电材料附着在活性物质粉末的表面。作为附着的方法,优选以共价键、范德华力进行。具体来说,通过将通过烧成而生成活性物质粉末的活性物质原料与导电材料(或通过烧成而生成导电材料的导电材料原料)一起烧成、或在使导电材料与活性物质粉末的表面接触的状态且惰性气氛下进行烧成而产生共价键等的牢固的结合从而附着、或使导电材料粘附于活性物质粉末的表面以范德华力附着(附着结合工序)。在此,作为活性物质原料,可以举出含有构成用于锂二次电池用正极的正极活性物质粉末(锂金属复合氧化物等)的元素的化合物(例如氢氧化锂、碳酸锂、氧化钴、氧化镍、氧化铁、磷酸锂等)。另外,作为导电材料原料,可以举出采用非晶碳材料作为导电材料的情况下的沥青、焦油之类的晶体结构与导电材料不同的碳材料、含有碳以外的元素并通过烧成而使该元素挥散的材料。

[0059] 作为采用烧成的情况下的条件,优选在惰性气氛下在 1500℃ 以下进行,更优选在 1300℃ 以下进行。对于正极,更优选在 600℃ 以下进行。作为惰性气氛,可以例举氩气等稀有气体、充满了氮气等的气氛、真空氛围。以下的结合工序的接续的烧成条件也可同样地选择。

[0060] 优选:在通过烧成等形成结合之前,尽可能均匀地混合活性物质粉末(和/或活性物质原料)和导电材料(和/或导电材料原料)。作为混合方法没有特别限定,但优选利用由球磨机等进行的粉碎操作进行混合。

[0061] 以活性物质粉末的质量为基准,导电材料优选含有 1 质量%~10 质量%左右,更优选含有 3 质量%~8 质量%左右。

[0062] 在表面附着了导电材料的活性物质粉末的比表面积优选为 1m²/g 以上。在此,比表面积为采用使用氮的 BET 法测定的值。

[0063] 纤维状导电材料是由具有导电性的材料构成的具有纤维状的形态的构件。例如,可由碳材料、金属、导电性陶瓷构成,优选由碳材料构成。具体来说,优选含有碳纤维、石墨纤维、气相生长碳纤维、纳米碳纤维和纳米碳管中的至少一种。作为纤维状导电材料的纤维直径,优选是 5nm~200nm,更优选是 20nm~100nm。另外,纤维状导电材料的纤维长度优选是 100nm~50 μm,更优选是 1 μm~30 μm。另外,纤维状导电材料的纵横尺寸比(纤维长度 ÷ 纤维直径)优选为大于 0.5 且不到 800,更优选为 5~40,进一步优选为 10~30。特别优选为 20 左右。

[0064] 以活性物质粉末和导电材料的质量的合计量为基准,优选以 1~10 质量%的范围含有纤维状导电材料,更优选以 2~6 质量%的范围含有纤维状导电材料。

[0065] 纤维状导电材料通过在与表面附着有导电材料的活性物质粉末(附着有导电材料的活性物质粉末)混合的状态下进行烧成等,可使其与导电材料结合(附着结合工序)。另外,根据条件也可在使导电材料附着于活性物质粉末的表面的工序中通过同时地含有纤维状导电材料来进行结合。

[0066] 粘结材料是在电池内的气氛下在物理、化学上稳定的材料,可以使用聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、氟橡胶等的含氟树脂、聚丙烯、聚乙烯等的热塑性树脂。

[0067] 电极材料以下述状态应用于电池,即,所述状态为:在使其分散或溶解于适当的溶剂(N-甲基-2-吡咯烷酮等的有机溶剂、水等的水系溶剂)而膏化了的状态下,涂布在适当的平板或集电体表面,进行干燥而形成的薄膜的状态。也可在薄膜化的状态下进行烧成,将纤维状导电材料之间结合。电极材料中所含有的活性物质粉末,通过分别借助于导电材料(附着在活性物质粉末的表面,因此与活性物质粉末之间电连接)结合的纤维状导电材料彼此络合来形成电连接。

[0068] (锂二次电池)

[0069] 本实施方式的锂二次电池,具有正极、负极、隔膜、非水电解质和根据需要选择的其他电池构件。正极采用本实施方式的锂二次电池用电极。

[0070] 对于作为没有采用本实施方式的锂二次电池用电极的电极的负极,没有特别的限定。

[0071] 隔膜是安装于正极和负极之间的多孔质的薄膜状的部件。例如可以举出由聚丙烯、聚乙烯之类的聚烯烃等的在电池内稳定的材料构成的多孔质膜。

[0072] 作为非水电解质,可以例举出:使支持电解质(支持盐)溶解或固溶于作为介质的任何的液体或固体中而成的非水电解质、自身具有离子传导性的材料(离子传导性高分子等),可以例举液状的、固体状的非水电解质。在采用固体状的非水电解质的情况下,也可考虑可省略上述隔膜的情况。作为支持电解质,可以例举 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiF 等的锂盐。对于支持电解质的浓度也没有特别限定,优选根据用途考虑并适当地选择支持电解质和有机溶剂的种类。作为介质,可以使用有机溶剂,例如碳酸酯类、卤代烃、醚类、酮类、腈类、内酯类、四氢呋喃(oxolane)化合物等。特别是碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、1,2-二甲氧基乙烷、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸亚乙烯基酯等以及它们的混合溶剂是合适的。

[0073] 作为其他电池构件,可举出:与正负极的各极电连接的正负极各自的电极端子、将这些构成要素收容于内部的电池壳体等。

[0074] 实施例

[0075] 以下通过实施例和比较例详细说明本发明的锂二次电池。但是本发明只要没有超出其要旨就并不限于以下的实施例。以下示出本发明的电极和电池制作方法。在各实施例中,组合下述正极、负极和隔膜试制了电池。

[0076] (试验例 1)

[0077] (正极)

[0078] 通过混合氢氧化锂、氧化钴、碳酸锂、炭黑和碳纤维并进行烧成,制造了由导电材料(来源于炭黑)被覆、且结合了纤维状导电材料(来源于碳纤维)的正极的电极材料。即,通过该烧成,进行了使导电材料附着在活性物质粉末的表面的附着工序、和将纤维状导电材料与该导电材料结合的结合工序。

[0079] 炭黑的添加量设为:以制造后的活性物质粉末(钴酸锂)的质量为基准,含有 7.5 质量%的导电材料的量。在将整个电极材料的质量设为 92 质量份的情况下,碳纤维的添加量按 3 质量份来添加。制造的电极材料的比表面积为 $0.5 \sim 0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

[0080] 另外,添加 5 质量份的作为粘结材料的聚偏二氟乙烯,并向其中添加作为分散溶剂的 N-甲基吡咯烷酮进行混炼,制作出正极合剂(浆液)。将制作的浆液涂布在厚度 $20 \mu\text{m}$ 的铝箔制成的集电体的两面,进行干燥,然后压制、裁断,得到含有铝箔的厚度约为 $150 \mu\text{m}$

的正极（二次电池用电极）。

[0081] （负极）

[0082] 通过混合石墨粉末、沥青、焦油和碳纤维并进行烧成，制造了由导电材料（非晶碳材料；来源于沥青和焦油）被覆、且结合了纤维状导电材料（来源于碳纤维）的负极的电极材料。即，通过该烧成，进行了使导电材料附着在活性物质粉末（石墨）的表面的附着工序、和将纤维状导电材料与该导电材料结合的结合工序。

[0083] 在将整个电极材料的质量设为 93 质量份的情况下，碳纤维的添加量按 1 质量份来添加。制造的电极材料的比表面积为 $4\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0084] 然后，添加 6 质量份的作为粘结材料的聚偏二氟乙烯，并向其中添加作为分散溶剂的 N-甲基吡咯烷酮进行混炼，制作了浆液。将制作的浆液涂布在厚度 $10\ \mu\text{m}$ 的铜箔的两面，进行干燥之后，通过压制、裁断，得到含有铜箔的厚度约为 $140\ \mu\text{m}$ 的负极。

[0085] 另外，用于上述正负极的碳纤维为直径 100nm 、长度 $5\ \mu\text{m}$ 的碳纤维。并且，结合时的烧成温度为 600°C ，烧成气氛为氮气气氛。通过使烧成温度为该温度以下，可在使分解为最小限度的状态下实现烧成。烧成温度的选择需要根据使用的正负极材料来选择，对于正极，优选为 600°C 以下，对于负极，优选为 1300°C 以下。

[0086] 将如上述那样制作的正极、负极隔着厚度为 $20\ \mu\text{m}$ 的聚乙烯制的隔膜进行卷绕，制成电极体，将该电极体插入圆筒形的电池容器，注入规定量的电解液之后，嵌合上盖进行封口，由此得到作为本试验例的试验电池的圆筒形锂离子二次电池。

[0087] 电解液使用了：在将碳酸乙酯 (EC)、碳酸甲乙酯 (MEC) 以体积比 30 : 70 混合的溶液中溶解了 1 摩尔 / 升的六氟磷酸锂 (LiPF_6) 而成的电解液。该电池的设计容量为 1000mAh 。

[0088] （试验例 2）

[0089] 使用与试验例 1 同样地制造的比表面积 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上的被覆有炭黑的钴酸锂（正极）和比表面积 $4\text{m}^2/\text{g}$ 以上的被覆有非晶碳的粒子（负极），分别采用与试验例 1 同样的烧成法将碳纤维作为纤维状导电材料进行化学结合后，使用其试制与试验例 1 同样的规格的圆筒形锂离子电池，作为本试验例的试验电池。

[0090] （试验例 3 ~ 12）

[0091] 以下制作具有表 1 和表 2 所示的构成的试验例 3 ~ 12 的试验电池，作为各试验例的试验电池。

[0092] 表 1

[0093]

| | 正极 | | | | | |
|--------|-----------|--------------------------|---------|--------|-------|--------|
| | 导电材料的被覆 | 被覆正极活性物质的比表面积 | 纤维状导电材料 | | | |
| | | | 混合量 | 有无烧成操作 | 纤维直径 | 纤维长度 |
| 试验例 1 | 有 | 0.5~0.8m ² /g | 3 质量份 | 有 | 100nm | 5 μ m |
| 试验例 2 | 有 | 1m ² /g 以上 | 3 | 有 | 100nm | 5 μ m |
| 试验例 3 | 有 | 1m ² /g 以下 | - | - | - | - |
| 试验例 4 | 有 | 1m ² /g 以下 | 3 | 有 | 3nm | 5 μ m |
| 试验例 5 | 有 | 1m ² /g 以下 | 3 | 有 | 500nm | 5 μ m |
| 试验例 6 | 有 | 1m ² /g 以下 | 3 | 有 | 100nm | 50 μ m |
| 试验例 7 | 有 | 1m ² /g 以下 | 3 | 有 | 100nm | 80 μ m |
| 试验例 8 | 有 | 1m ² /g 以下 | 0.5 | 有 | 100nm | 5 μ m |
| 试验例 9 | 有 | 1m ² /g 以下 | 12 | 有 | 100nm | 5 μ m |
| 试验例 10 | 有 | 1m ² /g 以下 | 3 | 无 | 100nm | 5 μ m |
| 试验例 11 | 无 | 1m ² /g 以下 | 3 | 有 | 100nm | 5 μ m |
| 试验例 12 | 无(有炭黑的混合) | 1m ² /g 以下 | 3 | 有 | 100nm | 5 μ m |

[0094] 表 2

[0095]

| | 负极 | | | | | |
|--------|-----------------|---------------------------|---------|------------|-------|-------|
| | 导电材料 的被覆 | 被覆负极 活性物质 的比表面 积 | 纤维状导电材料 | | | |
| | | | 混合量 | 有无烧成 操作 | 纤维直径 | 纤维长度 |
| 试验例 1 | 有 | 4m ² /g 以下 | 1 质量份 | 有 | 100nm | 5 μm |
| 试验例 2 | 有 | 4m ² /g 以上 | 1 | 有 | 100nm | 5 μm |
| 试验例 3 | 有 | 4m ² /g 以下 | - | - | - | - |
| 试验例 4 | 有 | 4m ² /g 以下 | 1 | 有 | 3nm | 5 μm |
| 试验例 5 | 有 | 4m ² /g 以下 | 1 | 有 | 500nm | 5 μm |
| 试验例 6 | 有 | 4m ² /g 以下 | 1 | 有 | 100nm | 50 μm |
| 试验例 7 | 有 | 4m ² /g 以下 | 1 | 有 | 100nm | 80 μm |
| 试验例 8 | 有 | 4m ² /g 以下 | 0.5 | 有 | 100nm | 5 μm |
| 试验例 9 | 有 | 4m ² /g 以下 | 12 | 有 | 100nm | 5 μm |
| 试验例 10 | 有 | 4m ² /g 以下 | 1 | 无 | 100nm | 5 μm |
| 试验例 11 | 无 | 4m ² /g 以下 | 1 | 有 | 100nm | 5 μm |
| 试验例 12 | 无 (有非晶 碳的混合) | 4m ² /g 以下 | 1 | 有 | 100nm | 5 μm |

[0096] 对于制造的各试验例的试验电池分别实施充放电试验,比较大电流负载容量特性和循环寿命性能。

[0097] 在大电流负载容量特性的测定中,首先将 4.2V 充电状态的电池分别以 1 时间率 (1C) 的电流放电到终止电压 2.75V,用 1C 的电流值与时间的积求出放电容量

[0098] 接着,将该电池以 1C、上限电压 4.2V 进行恒定电流 - 恒定电压充电。充电后,以 1/10 时间率 (10C) 的电流放电到 2.75V,求出放电容量,比较 10C 容量 /1C 容量比率。

[0099] 另一方面,在循环寿命试验中,反复进行如下循环:在 60℃ ±2℃ 的气氛温度下以 1/2 时间率 (2C) 和上限电压 4.2V 进行恒定电流 - 恒定电压充电,以 1/2 时间率 (2C) 放电至终止电压 3.0V。

[0100] 另外,用表示初期容量的 80% 容量维持率的循环数判定为寿命。该试验与民用的便携式电话、笔记本电脑用的循环寿命电池试验即反复进行在 25℃ ±2℃ 的气氛温度下以 1 时间率 (1C) 和上限电压 4.2V 进行恒定电流 - 恒定电压充电、并以 1 时间率 (1C) 放电至终止电压 3.0V 的循环的试验相比条件苛刻,对于上述民用电池规格而言早期地达到寿命,因此是作为可提供耐受长期大电流充放电的电池的试验来采用的。表 3 示出结果。

[0101] 表 3

[0102]

| | 放电容量比 (10C/1C) | 循环寿命 |
|--------|----------------|-----------|
| 试验例 1 | 80% | 500 ~ 600 |
| 试验例 2 | 98% | 600 ~ |
| 试验例 3 | 10%以下 | ~ 100 |
| 试验例 4 | 43% | 300 ~ 350 |
| 试验例 5 | 67% | 400 ~ 450 |
| 试验例 6 | 47% | 250 ~ 300 |
| 试验例 7 | 64% | 450 ~ 500 |
| 试验例 8 | 10%以下 | ~ 100 |
| 试验例 9 | 28% | 450 ~ 500 |
| 试验例 10 | 33% | 250 ~ 300 |
| 试验例 11 | 56% | 500 ~ 600 |
| 试验例 12 | 21% | ~ 100 |

[0103] 由表 3 明确可知：具有有附着在活性物质粉末的表面的导电材料、并有与该导电材料结合了的纤维状导电材料的二次电池用电极的试验例 1、2、4 ~ 7 和 9 的试验电池，与缺少这些构成要素中的一项的试验例 3（没有纤维状导电材料）和试验例 10（纤维状导电材料未结合）的试验电池、以及没有充分含有这些构成要素中的纤维状导电材料的试验例 8（纤维状导电材料为 0.5 质量份）的试验电池相比，循环寿命优异。

[0104] 另外可以推测：试验例 11 的试验电池虽然在活性物质粉末的表面没有附着导电材料，但通过在混合了纤维状导电材料的状态下进行烧成操作，在活性物质粉末的表面以某种程度结合了纤维状导电材料，由此发挥出利用纤维状导电材料缓和应力的作用。这从没有进行烧结操作、具有被认为不处于结合状态的纤维状导电材料的试验例 10 的试验电池的循环寿命的结果也明确知道。即，从试验例 11 的试验电池的结果可知，优选纤维状导电材料不只单纯地混合，而且通过烧结等使其结合。

[0105] 在此，具有结合了的纤维状导电材料的试验例 6 的试验电池的循环特性，与不具有结合了的纤维状导电材料的试验例 10 的试验电池的循环寿命没有大的差别，这可认为是由于：在试验例 6 的试验电池中，纤维状导电材料的纤维长度为 50nm、纤维直径为 100nm，比较短，不能充分发挥吸收产生的变形的作用。可以认为，试验例 10 的试验电池，虽然纤维状导电材料未与导电材料结合，但是由于充分含有纤维状导电材料，因此可以发挥某种程度的应力缓和作用。

[0106] 另外，在这些循环寿命优异的试验电池中，试验例 1、2 和 11 的试验电池显示出良好的高循环寿命。特别是试验例 2 的试验电池的循环寿命优异。从该情况明确表明，优选纤维状导电材料通过烧结而结合，作为纤维状导电材料，包含纤维直径 100nm、纤维长度 5nm 的范围是优异的。另外，从试验例 2 的试验电池特别优异可知，被覆正极活性物质粉末的比表面积优选为 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上，被覆负极活性物质粉末的比表面积优选为 $4\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

[0107] 另外认为，在试验例 7 的试验电池中，由于纤维状导电材料的纤维长度长，为 $80\mu\text{m}$ ，相对地与导电材料结合的纤维状导电材料的数量变少，与试验例 1 的试验电池相比较，应力缓和作用变低，因此试验例 1 的试验电池显示出优异的循环寿命。

[0108] 另外认为，在试验例 9 的试验电池中，由于纤维状导电材料的添加量多，为 12 质量份，因此反倒不能发挥充分的应力缓和作用，试验例 1 的试验电池显示出优异的循环寿

命。

[0109] 此外,从纤维直径粗(500nm)的试验例5的试验电池、纤维直径细(3nm)的试验例4的试验电池的结果可知,认为纤维长度处于适当范围内的试验例1的试验电池显示出优异的循环寿命。

[0110] 另外可以推测,试验例12的试验电池,虽然在混合了纤维状导电材料的基础上,还进行了烧结操作,但在试验例12的条件下,不能将作为纤维状导电材料结合的对象导电材料附着在活性物质粉末表面,以独立状态存在的纤维状导电材料变多,循环寿命也不能显示出充分的值。这从试验例11的试验电池的结果也表明。即这是因为,与在以游离状态添加导电材料的状态下添加纤维状导电材料并进行烧结操作的试验例12的试验电池相比较,不添加导电材料而进行了烧结操作的试验例11的试验电池,其纤维状导电材料与活性物质粉末的表面结合,显示出高的循环寿命。

[0111] 另外,从放电容量比的结果可知,试验例1、2、5和7的试验电池显示出高的容量比(60%以上)。特别是可知,试验例2的试验电池通过增大比表面积,在大电流充放电时活性物质粉末的每单位面积施加的负载变小,而且活性物质的反应电阻也变得更小,可抑制变形的产生,由此显示出容量比和循环寿命均高的性能。

[0112] 另外,试验例3和12的试验电池不能显示出充分的容量比。认为这是因为,试验例3的试验电池由于不合纤维状导电材料,因此不能形成充分的导电网络,内部电阻变大。另外认为是因为,试验例12的试验电池,由于导电材料没有附着在活性物质粉末的表面,因此内部电阻增加。

[0113] 另外,从试验例4的结果表明,作为纤维直径优选是包含50nm的范围。认为这是因为,在通过烧成将导电纤维结合之前进行混合、分散时,由于纤维状导电材料之间的分子间力而不能良好分散从而偏聚,产生不匀。

[0114] 另外,从试验例6的结果表明,作为纤维长度优选是包含5 μ m的范围。认为如果纤维状导电材料的纤维长度短,则纤维状导电材料之间的络合变少,电解液的保液性变差,电流的内部电阻增大。

[0115] 从试验例8和9的结果表明,作为纤维状导电材料的混合量优选是包括3质量份(正极)、1质量份(负极)的范围。通过以某种程度含有纤维状导电材料,可形成充分的导电网络,并且通过设为规定量以下的含量,可增加活性物质粉末的相对的含量,提高容量。

[0116] 从试验例10的结果可知,通过进行烧成操作,内部电阻变小、容量比变大。从试验例11的结果可知,形成为使导电材料附着于活性物质粉末表面的状态是优异的。

[0117] 另外,作为本实验的结果,希望放电容量比为70%以上、循环寿命为500次以上。作为同时满足两者的试验电池,可举出试验例1和2的试验电池。

[0118] 另外,虽然没有详细记载,但是可知通过将活性物质粉末和纤维状导电材料之间直接结合,热传导性也提高。通过将纤维状导电材料均匀地分散在电极中,结果对防止电池的发热也发挥效果。特别是试验例1和2的试验电池的10C放电时的发热,与比较例相比发热变少。

[0119] 认为这是因为,虽说纤维状导电材料抑制了发热,但形成的导电网络作为热传导性也优异的热传导性网络起作用,高效地分散、放出热。

[0120] 此外,作为使用本发明的二次电池用电极制造二次电池时的效果,通过分散性良

好地含有纤维状导电材料,可谋求比表面积的增加、涂布性的提高,电解液的吸液性、保液性提高,可看到缩短注入电解液的时间的效果。另外,在循环后的试验电池中,电解液没有枯竭,在电极上存在充分的电解液。

[0121] 虽然未特别地显示结果,但在采用了碳纳米管、碳纳米纤维作为纤维状导电材料的情况下,可显著地发挥上述效果。认为由于纳米碳的弹性模量大,因此柔韧且弯曲特性也优异,对于作为电极板的循环中的膨胀、收缩主动地发挥作用。

[0122] 本发明中表示数值范围的“以上”和“以下”均包括本数。

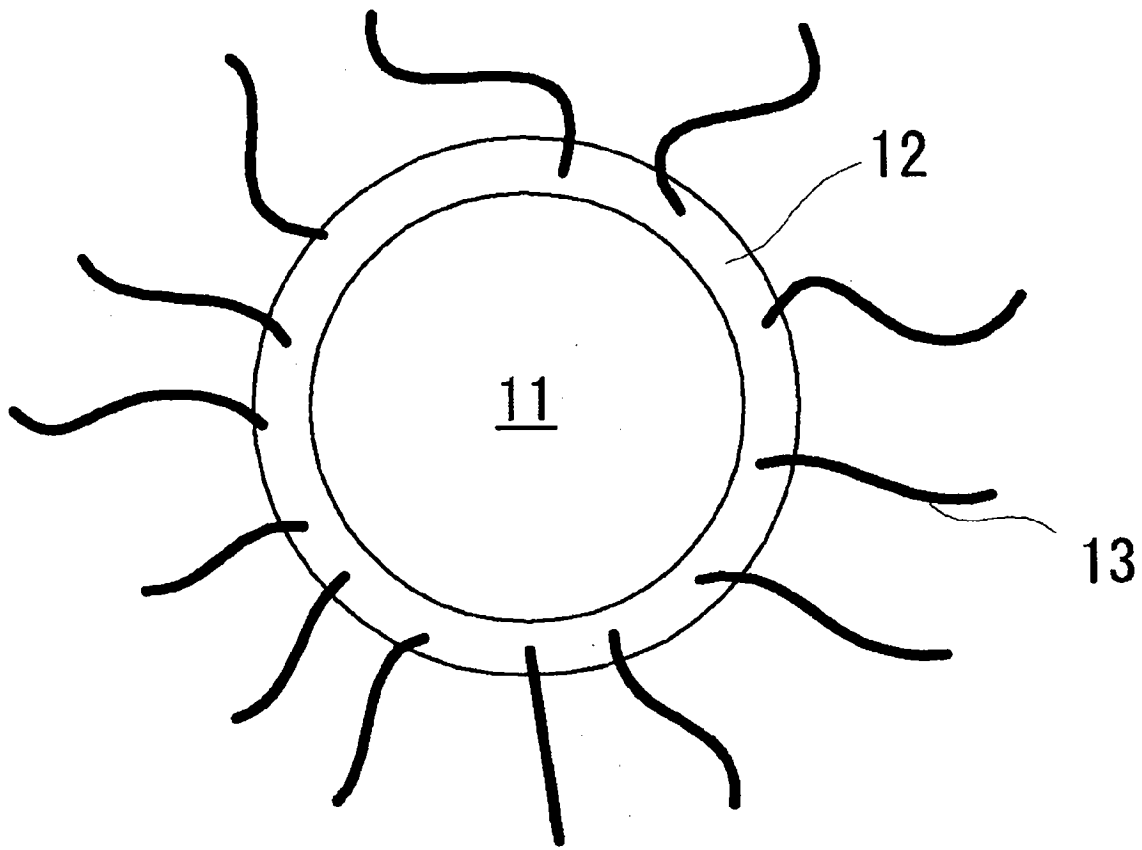


图 1

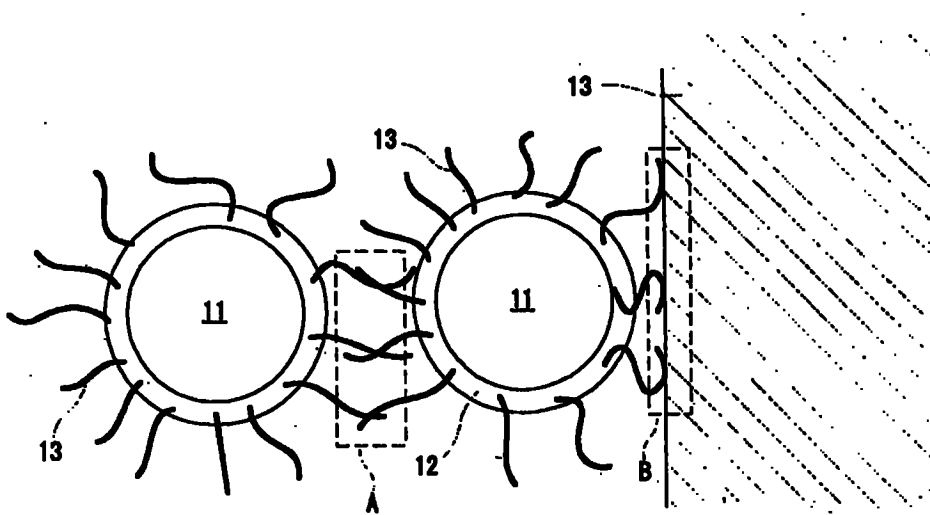


图 2