[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
H01M 10/36
H01M 4/58

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95106661.7

[45]授权公告日 2001 年 10 月 31 日

[11]授权公告号 CN 1074176C

[22]申请日 1995.6.15
[21]申请号 95106661.7
[30]优先权
[32]1994.6.15 [33]JP [31]133222/1994
[73]专利权人 株式会社东芝
地址 日本川崎市
共同专利权人 东芝电池株式会社
[72]发明人 高见则雄 大崎隆久 阿佐美义明
[56]参考文献

EP 0495613A	1992. 7.22	H01M10/40 4/58
JP 62165857A	1987. 7.22	H01M4/58 4/96

审查员 刘玉华

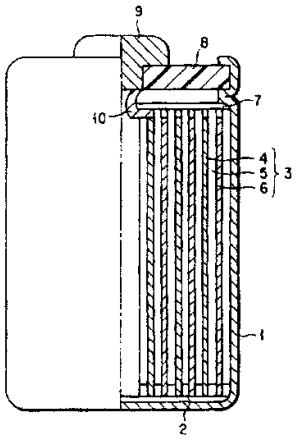
[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 陈季壮

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 锂离子二次电池

[57]摘要

公开了一种大电流放电性、放电容量和循环寿命得到改进的锂离子二次电池。这种锂离子二次电池包括正电极(4)、负电极(6)、隔片(5)和一种非 水电解液,其中负电极(6)包括集电器和保持在集电器内并用于吸附和解吸 锂离子的碳纤维。这种碳纤维与纤维轴成径向取向,且所有碳纤维的 50vol% 这样设置,以便各纤维轴和集电器表面之间的角度为45°或以下。



ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种锂离子二次电池，其特征在于包括：

正电极(4)；

负电极(6)，它包括一个收集器和固着在收集器内用于吸附和解吸锂离子的碳纤维；

隔片(5)，它设置在正电极(4)和负电极(6)之间；以及

一种非水性电解液，

其中碳纤维与纤维轴成径向取向，且所有碳纤维的至少50*vol*%如此设置，以便各碳纤维轴和收集器表面之间的角度为45°或以下。

2. 按照权利要求1的二次电池，其特征在于该角度为15°或以下。

3. 按照权利要求1的二次电池，其特征在于具有该角度的碳纤维占所有碳纤维的至少70*vol*%。

4. 按照权利要求1的二次电池，其特征在于碳纤维的平均纤长为10—100μm，平均纤径为1—20μm，且以纤长与纤径之比表示的平均纵横比为2—10。

5. 按照权利要求1的二次电池，其特征在于在石墨晶体的取向中碳纤维具有不规则性。

6. 按照权利要求1的二次电池，其特征在于负电极还包括不为纤维状的任何形状的细碳颗粒。

7. 按照权利要求 6 的二次电池，其特征在于细碳粒为球形碳颗粒或薄片状碳颗粒。

8. 按照权利要求 6 的二次电池，其特征在于在由碳纤维和细碳颗粒构成的混合物中，细碳颗粒与混合物的混合比为 2－30wt.%。

9. 按照权利要求 1 的二次电池，其特征在于碳纤维具有的按 X－射线衍射法（101）衍射峰 P101 与（100）衍射峰 P100 的峰强度比 P101/P100 低于 1.2.

10. 按照权利要求 1 的二次电池，其特征在于碳纤维具有的按 X－射线衍射法测定的石墨结构的（002）平面的层间隙（d_{002}）为 0.3354－0.3370nm，a－轴方向晶体的长度 La 不低于 60nm，且 c－轴方向晶体的长度 Lc 不低于 40nm。

11. 按照权利要求 1 的二次电池，其特征在于在差热分析中碳纤维具有不低于 800℃的放热峰。

12. 按照权利要求 1 的二次电池，其特征在于正电极活性材料是一种含锂化合物。

13. 按照权利要求 1 的二次电池，其特征在于非水电解液由一种溶剂混合物和溶解在该溶剂混合物的锂盐构成，且该溶剂混合物含有碳酸亚乙酯和至少一种熔点低于碳酸亚乙酯且供体数不高于 18 的非水溶剂。

14. 一种制造具有正电极、负电极、设置在正电极和负电极之间的集电器和非水电解液的锂离子二次电池的方法，其特征在于：负电极是由以下方法制造的：

制备含碳纤维的悬浮液；

在集电器上涂覆悬浮液，由此获得涂覆的集电器；以及进行两到五遍分级加压。

说　明　书

锂离子二次电池

本发明涉及锂离子二次电池，尤其是，通过改进负电极结构而表现出极好电池特性的锂离子二次电池。

最近，用锂作其负电极活性材料的非水电解液电池作为高能密(*high—energy—density*)电池引起人们关注。例如，用例如二氧化锰(MnO_2)、氟化碳〔$(CF_2)_n$〕和亚硫酰氯($SOCl_2$)作为其正电极材料的一次电池广泛地用作计算器和手表及储存器备用电池的能源。

另外，最近随着各种电子装置如 *VTRs* 和通讯设备的体积和重量减小，强烈要求高能密二次电池作为这些设备的能源。为满足此要求，对用锂作负电极活性材料的锂二次电池做了积极研究。

这些研究集中在包括由锂组成的负电极；非水电解液或锂离子导电的固 体 电解质和正电极的锂二次电池，在非水电解液中锂盐如 $LiClO_4$，$LiBF_4$ 或 $LiAsF_6$ 溶于非水溶剂如碳酸亚丙酯(*PC*)，1，2—二甲氧基乙烷(*DME*)，γ—丁内酯(γ—*BL*)，或四氢呋喃(*THF*)；正电极含有主要由与锂发生局部化学反应的化合物如 TiS_2，MoS_2，V_2O_5，V_6O_{13} 和 MnO_2 组成的活性材料。

然而，还没有具有上述构成的锂二次电池被投入实际应用。这主要是因 为 充 电—放电效能低且可充电和放电次数小(即循环寿命短)。据认为由于负电极的锂与非水电解液之间的反应引起锂分

离，是造成这种状况的主要原因。即在放电过程中在非水电解液中溶解成锂离子的锂表面通过与含在电解液中的非水溶剂反应而局部失活，在充电过程中它就从非水电解液中沉淀出来。结果，当充电和放电重复进行时，锂沉淀成树枝状或球状颗粒或从负电极集电器解吸。

因为这些原因，提出了负电极含有吸附和解吸锂离子的碳质材料如焦炭，树脂烧结产物，碳纤维和热解碳的锂离子二次电池。带这种类型负电极的锂离子二次电池通过抑制锂与非水电解液之间的反应，因此抑制析出树枝晶而能减小负电极的分离特性。

据认为：在含有上面碳质材料的负电极中，锂离子的吸附和解吸发生在其中主要由碳原子组成的六角形网状平面层堆积的部分结构(石墨结构)中，尤其是这些六角形网状平面层之间的部分中，因此引起充电和放电。因此，要求使用碳质材料作为锂离子二次电池的负电极，碳质材料中石墨结构得到一定程度的开发。然而，当通过粉碎高度石墨化的大粒径结晶得到的碳质材料在非水电解液中用作负电极时，锂离子仅在一个方向被吸附到石墨结晶中且在此相对的方向从结晶中解吸。为此，电流集中在石墨结晶的侧面部分。结果，非水电解液分解，降低电池容量和充电—放电效能。另外，过电压在快速的充电—放电循环中增大，这样锂金属的沉淀引起严重问题。因此，当带有上述负电极的锂离子二次电池以高电流密度运行时，在电池充电—放电过程中容量、充电—放电效能和电压显著下降。随着充电—放电循环进行，容量下降变大，极大地缩短了循环寿命。

而且，象含有通过粉碎大结晶得到的碳质材料的负电极一样，含有高度石墨化的碳纤维细粉也分解非水电解液，结果，负电极效能极

大降低。

日本专利申请 *KOKAI* 公开号 62－268058，2－82466，4－61747，4－115458，4－184862 和 4－190557 提出了对石墨化程度的控制和不同碳化和石墨化产物的最佳石墨结构参数。然而，含这些材料的负电极未必具有足够好的性能。日本专利申请 *KOKAI* 公开号 4－79170，4－82172 和 5－325967 公开了用作负电极的碳纤维。这些使用通过粉碎这些碳纤维得到的碳质材料的负电极在大电流放电性能及负电极容量密度(mAh/cm^3)方面有很多问题。

本发明的一个目的是通过改善其负电极提供一种改善了大电流放电性能、放电容量及循环寿命的锂离子二次电池。

本发明的锂离子二次电池包括：

正电极；

包括集电器和固着到集电器上用以吸附和解吸锂离子的碳纤维的负电极；

安置在正电极和负电极之间的隔片；和

非水电解液；

其中碳纤维与纤维轴成径向取向，50%(容积)或更多的碳纤维这样安置，使得每个碳纤维轴与集电器表面之间的角度为 45°或更小。

本发明的其它目的和优点将在随后的描述中提出，一部分将从描述中明显看出，或可从本发明实践了解。借助于尤其在所附权利要求中指出的方法和组合可以实现并得到本发明的目的和优点。

包含在说明书中并构成说明书一部分的附图，示意说明本发明的优选实施方案，与上面给出的一般描述及下面给出的优选实施方

案的详细描述一起用于说明本发明的原理。

图 1 为表示本发明圆筒形锂离子二次电池的局部截面图；

图 2A—2E 为说明本发明碳纤维横截面的微细结构示图；

图 3 为表示实施例 1—5 和对比实施例 1—5 的锂离子二次电池中放电电流和放电容量之间关系图；和

图 4 为说明碳纤维放置状态以使碳纤维的轴与集电器表面之间的角为 45°或更小的示图。

本发明的锂离子二次电池（如圆筒形锂离子二次电池）将参考图 1 详细说明。

绝缘器 2 放在圆筒形电池外壳 1 底部，电池外壳 1 带底并由例如不锈钢组成。电极组 3 放在该电池外壳 1 中。电极组有这样一种结构，其中通过以正电极 4，隔片 5 和负电极 6 这样顺序叠放而成的带状组件旋绕以使负电极 6 设置在外面。

电解液包含在电池外壳 1 中。在其中心部分有开口的绝缘纸 7 放在电池外壳 1 中的电极组 3 上。绝缘封盘 8 放在电池外壳 1 的上开口部分并且通过在内填隙上开口部分而液密性地固定到电池外壳 1 上。正电极末端 9 装配到绝缘封盘 8 的中心部位。正电极引线 10 的一端连到正电极 4 上，另一端连到正电极末端 9 上。负电极 6 通过负电极引线（未示出）连到电池外壳 1 中，作为负电极端子。

下面描述正电极 4，隔片 5，负电极 6 和非水电解液的构成细节。

(1)正电极 4 的结构

例如通过下面方法生产正电极 4：在适当溶剂中悬浮活性材料、导电物质和粘合剂，将所得悬浮液涂在集电器上，将所得结构干燥成薄板。

活性材料的实例是各种氧化物如二氧化锰，含锂化合物，硫属化合物如二硫化钛和二硫化钼。含锂化合物的实例为锂一锰复合氧化物，含锂镍氧化物，含锂钴化合物，含锂镍一钴氧化物，含锂铁氧化物，及含锂钒氧化物。在它们当中，正电极含有含锂化合物如锂一钴氧化物($LiCoO_2$)，锂一镍氧化物($LiNiO_2$)或锂一锰氧化物($LiMn_2O_4$ 或 $LiMnO_2$)作为活性材料的二次电池是优选的，因为可以获得高电压。

导电物质的实例是乙炔黑，炭黑和石墨。

粘合剂的实例为聚四氟乙烯(*PTFE*)，聚偏氟乙烯(*PVdF*)，乙烯—丙烯—二烯单体共聚物(*EPDM*)和苯乙烯—丁二烯橡胶(*SBR*)。

活性材料，导电物质和粘合剂的混合比优选为80—95*wt*%的活性材料，3—20*wt*%的导电材料和2—7*wt*%的粘合剂。

集电器的优选例子为铝箔，不锈钢箔和镍箔。

(2)隔片5

隔片5由例如合成树脂无纺织物，聚乙烯多孔膜或聚丙烯多孔膜组成。

(3)负电极6

负电极6含有下面描述的不同含碳材料。*La*，d_{002}，*Lc* 和测定这类碳质材料的强度比(*P*101/*P*100)被测量并定义如下。

(*a*)*X*—射线衍射分析的所有测量数据都是通过用 *CuKa* 作 *X*—射线源，用高纯硅作标准物得到的。*a*—轴方向微晶的长度 *La*，石墨平面结构间的层间隙 d_{002}，*c*—轴方向上微晶的长度 *Lc* 都是从每个衍射峰的峰位和半峰宽计算的。用半宽中点法进行计算。

(*b*)在*a*—轴方向的微晶长度*La*和在*c*—轴方向微晶的长度*Lc*都是当作为*Scherrer's*方程的形式因子*K*为0.89时得到的。

(*c*)通过*X*—射线衍射分析得到的(101)衍射峰*P*101与(100)衍射峰*P*100的强度比*P*101/*P*100是从峰高比计算的。

负电极6包括集电器和固定到集电器上用以吸附和解吸锂离子的碳纤维。碳纤维与纤维的轴径向取向。同时，所有碳纤维的50%(容积)或更多被这样排列，使得每个碳纤维21的轴与集电器22表面之间的角α为45°或更小，如图4所示。

术语"与纤维轴成径向取向的碳纤维"意指包括每个具有六角形网状平面石墨层结构的石墨微晶的碳纤维，其中在纤维表面区域中至少那些石墨微晶的每个层间隙至少沟通纤维圆周表面。通过层间隙，锂离子可容易地吸附到纤维上并由其解吸。

在带有该负电极6的锂离子二次电池中，放电容量，大电流放电性能及循环寿命可得到改善。更详细地说，与纤维轴成径向取向的碳纤维在其侧面有大量*Li*离子吸附/解吸反应点。所有碳纤维的50%(体积)或更多被排列，以至每个碳纤维的轴与集电器表面之间的角为45°或更小。充分确保供给锂离子吸附/解吸反应的侧面实际面积。为此，在负电极表面锂离子的吸附/解吸反应点数可增加。结果，具有该负电极的二次电池的放电容量可以改善。由于吸附到碳纤维一侧及从其解吸的锂离子数很大，所以该负电极可极大地增加锂离子的解吸速率。该负电极可吸附和解吸大量锂离子。同时，由于锂离子解吸速率高，所以该电极可极大地改善二次电池的大电流放电特性。另外，由于可将大量锂离子长时间吸附到该负电极上和从中解吸，所以二次电池的循环寿命可极大提高。

当具有45°或更小角的碳纤维含量低于50%(体积)时，锂离子吸附到碳纤维一侧上或从其上解吸被抑制，产生二次电池大电流放电特性。满足该角度范围的碳纤维含量优选为70%(体积)或更高。另外，具有15°或更小角的碳纤维含量为50%(体积)或更高，更优选70%(容积)或更高。

每个碳纤维必须与该纤维的轴成径向取向。图2*A*—2*E*分别显示该碳纤维横截面的细微结构。如图2*B*—2*E*所示，在其碳纤维表面区域，中心区域或整个区域中在石墨结晶取向中具有适当不规则的碳纤维也包括在本发明的碳纤维范围内，为此原因，径向取向包括层状取向和*Brooks*—*Taylor*型取向。这类在取向中具有适当不规则的碳纤维具有高强度，且那些结构很少破坏*Li*离子的吸附和解吸反应。为延长循环寿命这些碳纤维是优选的。更优选的是在其中心区域具有不规则径向取向的碳纤维，其中在该纤维表面区域每个石墨微晶的层间隙至少对该纤维的圆周表面沟通。这类碳纤维横截面的细微结构举例说明在2*D*或2*E*中。*Li*离子可容易地吸附到该碳纤维的侧面及从其所解吸，所以大电流放电特性和循环寿命特性可以改善。应注意到与该纤维呈同轴管形(洋葱型)取向的碳纤维可以避免锂离子的内部扩散。

优选碳纤维平均纤长为10—100μm，平均纤径为1—20μm，平均纵横比(纤长/纤径)为2—10，比表面积为0.1—5m^2/g。当该碳纤维平均纵横比小于2时，对负电极表面露出的纤维横截面可增大。结果，在*Li*离子的吸附/解吸反应中，于该纤维横截面吸附/解吸反应比增加，以减少*Li*离子运动到碳纤维中，因此降低大电流放电特性。随着该纤维横截面处*Li*离子吸附/解吸比增加，电流集中在横截面。

为此原因，电解液可能被分解，从而降低了充电—放电效能。在负电极中该碳纤维的堆积密度增加到 1.3g/cm^3 或更大也是困难的。然而，当碳纤维的平均纵横比超过 10 时，该纤维倾向于通过隔片，引起正电极和负电极之间短路。

碳纤维优选特性(1)—(3)如下。

(1)碳纤维优选在 *X*—射线衍射中(101)衍射峰 *P*101 对(100)衍射峰 *P*100 的峰强度比(*P*101/*P*100)为 1.2 或更大。具有这种峰强度比和径向取向的碳纤维增加了位点数，通过这些位点锂离子吸附和解吸。具有含上述碳纤维的负电极的锂离子二次电池的大电流放电特性可极大改善。比率 *P*101/*P*100 为 1.2 或更大的碳纤维具有适度发展的石墨层结构。且锂离子吸附位点数增加。因此，负电极容量增大。

如果比率 *P*101/*P*100 小于 1.2，石墨层结构将发生畸变，锂离子扩散入碳纤维将需要大的活性能量。该二次电池将不可避免地失去大电流放电特性。优选的比率 *P*101/*P*100 在 1.8—2.6 范围内。

将中间相沥青(光学各向异性沥青)材料纺成各具有 100—1000μm 长度的短纤维。进行赋予这些短纤维不熔性的处理，并将所得纤维于 300—800℃碳化。然后，粉碎碳化的纤维。然后，将粉碎的纤维于 2，500℃或以上的温度石墨化，从而得到具有上述峰强度比的碳纤维。在这种生产方法中，使纺纤操作和赋予短纤维不熔性的操作最优化，以得到碳纤维。

(2) 碳纤维是层间隙 d_{002} 为 0.3354—0.3370*mm*、更优选 0.3354—0.3359*mm*，长度 *La* 为 60*nm* 或以上且长度 *Lc* 为 40*nm* 或以上的碳纤维。这些碳纤维可提高 *Li* 离子吸附部位数，所以，可提高

含碳纤维的负电极容量。

(3)碳纤维是在空气中差热分析中具有800℃或以上放热峰的碳纤维。这些碳纤维可降低粉磨中产生的无定形碳和细纤维的含量。因此,具有含这些碳纤维的负电极的锂离子二次电池可改进充一放电效率和蓄电性。

当碳纤维排齐时可降低负电极强度。为此,最好在碳纤维中混合不为纤维形状的任何形状的碳颗粒。细碳颗粒的例子是球形碳颗粒、薄片碳颗粒或球形碳颗粒和薄片碳颗粒的混合物。含这种细碳颗粒的负电极在导电性、碳纤维之间的接触性和碳纤维和收集器之间的接触力方面得到改进。因此,可提高负电极的机械强度和使用效率。结果,可提高具有这种负电极的锂离子二次电池的容量。

细碳颗粒最好是碳化或石墨化产品,其平均粒径例如5—30μm,即平均粒径比碳纤维的要低。满足这种条件的碳颗粒一般具有上述作用。具体地说,碳化或石墨化产品的优选例子是中间相球形碳、焦炭、*CVD*碳产品、人造石墨和天然石墨。这种碳化的或石墨化的产品不仅起着导电材料的作用,还起着负电极活性材料的作用,用以吸附和解吸*Li*离子。碳化的和石墨化的产品最好分别具有0.3354nm或以上和低于0.370nm的层间隙d_{002}。另外,细碳颗粒最好具有上述(1)和(3)的特性。

细碳颗粒与碳纤维的混合比因以下原因最好在2－30wt.%范围内。其中,混合比意指细碳颗粒与由碳纤维和细碳颗粒构成的混合物之比,混合物的总量为100wt.%。当混合比低于2wt.%时,负电极的使用效率和机械强度可能下降。不过,如果混合比超过30wt.%,大电流放电性可能劣化。细碳颗粒的更优选的混合比为4－15wt.%。

实际上,负电极6是通过以下方法生产的。更确切地说,将含碳

纤维的碳质材料与粘合剂一起悬浮在合适的溶剂中，并将这种悬浮液涂覆到集电器上并干燥。在所需压力下，对集电器进行2—5遍多级加压处理，以得到负电极6。通过这种多级加压处理，所有碳纤维的50*vol*%或以上如此设置，以便各纤维轴和集电器表面之间的角度为45°以下。

粘合剂的例子是聚四氟乙烯(*PTFE*)，聚偏氟乙烯(*PVdF*)，乙烯—丙烯—二烯烃共聚物(*EPDM*)，苯乙烯—丁二烯橡胶(*SBR*)和羧甲基纤维素(*CMC*)。

碳质材料和粘合剂的混合比优选为90—98*wt.*%碳质材料和2—10*wt.*%粘合剂。具体地说，当负电极6完成时，碳质材料的含量最好为5—20mg/cm^2。

集电器的例子是铜箔、不锈钢箔和镍铂。

(4)非水解液

通过在非水溶剂中溶解电解质盐制备非水电解液。

非水溶剂没有特别限制，因此，任何已知能用于锂离子二次电池的溶剂均可使用。不过，最好使用基本上由碳酸亚乙酯(*EC*)和至少一种非水溶剂(以下称作第二溶剂)的溶剂混合物构成的非水溶剂，其中所述至少一种非水溶剂的熔点比碳酸亚乙酯的低，并且该溶剂具有18或以下的供体数。这种非水溶剂对于具有构成负电极的开发的石墨结构的碳质材料是稳定的，几乎不会使非水电解液还原或氧化性分解。这种非水溶剂还有一个优点，即高导电性。

仅含碳酸亚乙酯的非水电解液具有的一个优点是，对于石墨化碳质材料来说几乎不还原性分解，但缺点是高熔点(39℃—40℃)和低导电率。这种电解液不适于于室温操作的二次电池。与碳酸亚乙

酯混合的第二溶剂使溶剂混合物的粘度降低到低于碳酸亚乙酯的粘度成为可能，从而改进了导电性。使用具有18或以下供体数的第二溶剂(碳酸亚乙酯的供体数为16.4)使碳酸亚乙酯对锂离子的选择性溶解便得很容易。因此假定对于具有开发的石墨结构的碳质材料来说，第二溶剂 的还原反应受到抑制。当第二溶剂的供体数调到18或以下时，对于锂电极来说，氧化性分解电势调到4V或以上。所以，有利地完成了高电压锂离子二次电池。

第二溶剂最好由链状碳酸酯构成。第二溶剂的例子是碳酸二甲酯(*DMC*)，碳酸甲乙酯(*MEC*)，碳酸二乙酯(*DEC*)，碳酸亚丙酯(*PC*)，γ—丁内酯(γ—*BL*)，乙腈(*AN*)，乙酸乙酯(*EA*)，甲苯，二甲苯，乙酸甲酯(*MA*)，丙酸乙酯和丙酸甲酯。这些第二溶剂可单独使用，也可以其两种或多种混合物的形式使用。具体地说，第二溶剂最好具有16.5或以下的供体数。

第二溶剂的粘度最好是28*mp*或以下(于25℃)。

碳酸亚乙酯在溶剂混合物中的混合量最好为10%—80%(体积比)。如果混合量在此范围以外，导电性降低或溶剂分解可能发生，从而降 低了充/放电效率。碳酸亚乙酯的混合量更优选为20%—75%(体积比)。将碳酸亚乙酯在非水溶剂中的混合量提高到20*vol*%或以上可提高电解液的传导性。

上述溶剂混合物更优选的组成是*EC*和*MEC*的组合体，*EC*，*PC*和*MEC*的组合体，*EC*，*MEC*和*DEC*的组合体，*EC*，*MEC*和*DMC*的组合体，或*EC*，*MEC*，*PC*和*DEC*的组合体。*MEC*的体积比最好调节到30—70*vol*%。通过将*MEC*的体积比调节到30—70%、优选40—60%，可提高导电率。含溶剂混合物的电解液对碳纤维设

置成各纤维轴和集电器表面之间的角度为45°或以下的负电极特别有效。另一方面，为了抑制溶剂的还原性分解反应，使用溶解了二氧化碳气(CO_2)的电解液可有效地提高容量和延长循环寿命。

在上述溶剂混合物(非水溶剂)中的主要杂质的例子是水和有机过氧化物(如二醇，醇，和羧酸)。据认为，每种这些杂质在石墨化碳的表面上形成绝缘膜，提高了电极的界面电阻。因此，这些杂质可降低循环寿命或容量。另外，也可能提高高温贮存(60℃或以上)过程中的自放电性。为此，在含有非水溶剂的电解液中这些杂质的量最好尽可能的少。更具体地说，最好水含量为50*ppm*或以下，有机过氧化物的含量为1,000*ppm*或以下。

上述非水电解液中所含的电解质盐的例子是锂盐，如高氯酸锂($LiClO_4$)，六氟磷锂($LiPF_6$)，氟硼锂($LiBF_4$)，六氟砷锂($LiAsF_6$)，三氟甲磺酸锂($LiCF_3SO_3$)，和双三氟甲基磺酰基氨化锂〔$LiN(CF_3SO_2)_2$〕。在这些锂盐中，优选$LiPF_6$，$LiBF_4$和$LiN(CF_3SO_2)_2$。这些电解质盐优点是相对于碳质材料稳定且循环寿命较长。

电解质盐在非水溶剂中的溶解量最好为0.5—2.0*mols/l*。

以下参考本发明的实施例更详细地介绍图1所示的圆筒形锂离子二次电池。

实施例1

将91*wt.*%氧化钴锂($LixCoO_2(0.8\leqslant x\leqslant 1)$)粉与3.5*wt.*%乙炔炭黑、3.5*wt.*%石墨和2*wt.*%乙烯—丙烯—二烯烃单体粉在甲苯中混合。所得混合物涂覆铝箔(30μm)作为收集器，所得铝箔加压，得到正电极。

由低硫(含量:8,000*ppm* 或以下)石油沥青得到的中间相沥青纺成纤维，并预处理这些纤维赋予其不溶性。然后，将纤维在600℃氩气氛中碳化，并进行适当粉磨，以便存在90*vol*%平均纤径为11*μm*、粒径1—80*μm*的纤维且0.5*μm*或以下的颗粒数目(5%或以下)很少。将粉磨的纤维在3，000℃惰性气氛中石墨化，从而生产出石墨化纤维(中间相沥青碳纤维)。

所得中间相沥青碳纤维的平均纤径为7*μm*，平均纤长为40*μm*，平均粒径为20*μm*。碳纤维以90*vol*%或以上的比率分布在1—80*μm*粒径分布的范围内，且0.5*μm*或以下的颗粒的粒径分布为0*vol*%。按照使用N_2气吸附的*BET*法测定，比表面积为1.2m^2/g。按照*X*—射线衍射法测定，强度比(*P*101/*P*100)为2.3，d_{002}为0.3357*nm*，*Lc*为80*nm*，*La*为100*nm*或以上。碳纤维中的硫含量为100*ppm*或以下。另外，氧含量为100*ppm*或以下，氮含量为100*ppm*或以下，*Fe*和*Ni*含量各为1*ppm*。用*SEM*观测，发现石墨晶体取向属于图2*B*所示的径向取向。由于取向有些不规则，在碳纤维中没有遗漏。在空气中差热分析中的放热峰为810℃。

将96.7*wt*.%中间相沥青碳纤维与2.2*wt*.%苯乙烯—丁二烯橡胶和1.1*wt*.%羧甲基纤维素混合，并在铜箔上涂覆和干燥作为集电器。此时，堆积密度为1.1g/cm^3。铂箔加压四遍，得到负电极。用*SEM*照片观测所得负电极的表面。80*vol*%的所有碳纤维如此设置，以便各碳纤维轴和集电器的表面之间的角度为45°或以下。最后一次加压操作之后负电极的堆积密度为1.4g/cm^3。

正电极、由聚乙烯多孔膜构成的隔片以及负电极以此顺序叠放在一起，并旋绕所得结构件以便负电极位于外面，由此生产电极组。

单独地，将六氟磷锂（$LiPF_6$）以1.2mol/l的量溶于碳酸亚乙酯（EC）、碳酸甲乙酯（MEC）和碳酸二乙酯（DEC）的溶剂混合物（混合体积比：40：40：20），由此制备非水电解液。

将电极组和电解液置于具有底部并由不锈钢构成的圆筒形壳体中，由此组装图1所示的圆筒形锂离子二次电池。

实施例2

采用实施例1同样工序，用通过以9：1的重量比混合实施例1中间相沥青碳纤维与精细的人造石墨颗粒（薄片颗粒；平均粒径10μm；d_{002}＝0.3355nm；$P101/P100$＝3.5）（它是通过于3,000℃石墨化石油焦碳获得的）得到的碳质材料形成负电极。在所得负电极中存在所有碳纤维的90$vol\%$，以便各纤维轴和集电器表面之间的角度为45°或以下。使用这种负电极，以实施例1的方式组装图1所示的圆筒形锂离子二次电池。

实施例3

采用实施例1的同样工序，用通过以7：3的重量比混合中间相沥青碳纤维与细碳颗粒（球粒；平均粒径5μm；d_{002}＝0.336nm；$P101/P100$＝2）（它是通过在2,800℃氧化气氛中石墨化中间相沥青球形碳获得的）得到的碳质材料形成负电极。在所得负电极中存在所有碳纤维的65$vol\%$，以便各碳纤维轴和集电器的表面之间的角度为45°或以下。使用这种负电极，以实施例1的方式组装图1所示的圆筒形锂离子二次电池。

实施例4

采用实施例1的同样工序，用通过以95：5的重量比混合实施例1的中间相沥青碳纤维与精细石油焦炭颗粒（球粒；平均粒径

$8\mu m$; $d_{002}=0.350nm$; $Lc=17nm$; $P101/P100=0$)(它是通过于1000℃石墨化石油沥青获得的)获得的碳质材料形成负电极。在所得负电极中存在所有碳纤维的70$vol\%$，以便各碳纤维轴和集电器表面之间的角度为45°或以下。使用这种负电极，以实施例1的方式组装图1所示的圆筒形锂离子二次电池。

实施例5

采用实施例1同样工序，用通过以9：1的重量比混合实施例1的中间相沥青碳纤维与人造石墨颗粒(薄片颗粒；平均粒径10μm；$d_{002}=0.3355nm$，$P101/P100=3.5$)(它是通过于3,000℃石墨化石油焦获得的)得到的碳质材料形成负电极，只是多级加压处理进行三遍。在所得负电极中存在所有碳纤维的65$vol\%$，以便各碳纤维轴和集电器表面之间的角角为45°或以下。使用这种负电极，以实施例1的方式组装图1所示的圆筒形锂离子二次电池。

对比例1

以实施例1同样工序形成负电极，只是使用石墨化中间相沥青碳纤维 $d_{002}=0.3367nm$; $Lc=100nm$; $P101/P100=2.4$)，在1—30μm粒径分布内其存在量为90$vol\%$，平均纤径为7μm，平均纤长为10μm；只是加压操作进行一遍。在所得负电极中存在所有碳纤维的30$vol\%$，以便各纤维轴和集电器表面之间的角度为45°或以下。使用这种负电极，以实施例1的方式组装图1所示的圆筒形锂离子二次电池。

对比例2

以实施例1同样工序形成负电极，只是CVD碳产品的纤维($d_{002}=0.3356nm$; $Lc\geqslant100nm$; $La\geqslant100nm$; $P101/P100=2.4$)具有

同轴管形(洋葱型)取向;所述 *CVD* 碳产品纤维于 3000℃石墨化且在 1—10μm 粒径分布内存在 90*vol*%或以上,平均纤径 3μm,平均纤长 3μm。在所得负电极中存在所有纤维的 10*vol*%,以便各纤维轴和集电器之间的角度为 45°或以下。使用这种负电极,以实施例 1 的方式组装图 1 所示的圆筒形锂离子二次电池。

对比例 3

以实施例 1 同样工序,用通过以 4∶6 重量比混合实施例 1 的中间相沥青碳纤维与碳(球粒;平均粒径 5μm;d_{002}=0.336nm;*P*101/*P*100=2)(它是 通过在 2800℃氧化气氛下石墨化已除去其表层的中间相沥青球形碳得到的)得到的碳质材料形成负电极。在所得负电极中存在所有碳纤维的 20*vol*%,以便各碳纤维轴和集电器之间的角度为 45°或以下。用这种负电极,以实施例 1 的方式组装图 1 所示的圆筒形锂离子二次电池。

对比例 4

使用中间相沥青碳纤维(d_{002}=0.3375nm;*Lc*=20nm;*La*=40nm;*P*101/*P*100=1)制成负电极;所述碳纤维是通过将中间相沥青材料纺成长纤维、对所得长纤维进行赋予其不熔性的处理并于 3,000℃将纤维石墨化而得到的,它部分具有同轴管形(洋葱型)取向。在所得负电极中存在所有碳纤维的 80*vol*%,以便各碳纤维轴和集电器表面之间的角度为 45°或以下。使用这种负电极,以实施例 1 的方式组装图 1 所示的圆筒形锂离子二次电池。

对比例 5

以实施例 1 同样方式组装图 1 所示的圆筒形锂离子二次电池,只是用人造石墨 d_{002}=0.3355nm;*Lc*>100nm;*La*>100nm;*P*101/

P100＝3.5）粉末（片层取向；薄片颗粒；平均粒径 10μm）制成负电极。

将实施例 1—5 和对比例 1—5 的锂离子二次电池在 1A 充电电流下充电到 4.2V，历时 2.5 小时，并相互比较在 0.5—3A 范围内放电到 2.7V 的放电速率特性。结果示于图 3。

从图 3 可以明显看出，实施例 1—5 的锂离子二次电池具有比对比例 1—5 的电池更大的容量和更好的大电流放电性。

在 1A 充一放电循环试验中，实施例 1—5 的二次电池在 500 次循环维持起始容量的 85—95%。相比之下，在类似试验中，对比例 1—5 的二次电池在 500 次循环维持起始容量的仅 40—70%。所以，发现实施例 1—5 的二次电池具有比对比例 1—5 的二次电池好得多的循环性。

在以上实施例中，本发明应用的是圆筒形锂离子二次电池。不过，本发明也可应用长方体锂离子二次电池。电池外壳内的电极组不限于螺旋型。另外，也可以正电极、隔片和负电极的顺序将它们叠合在一起。

如上所述，本发明提供的锂离子二次电池具有大容量，优良的大电流放电性和循环寿命。

本领域专业人员很容易识别出另外的优点的改进。所以，广义上讲，本发明不限于本文介绍和所示的这些具体说明和代表性装置。因此，在不背离所附权利要求及其等效说明限定的总体发明的精神实质或范围内，可以做出多种改进。

说　明　书　附　图

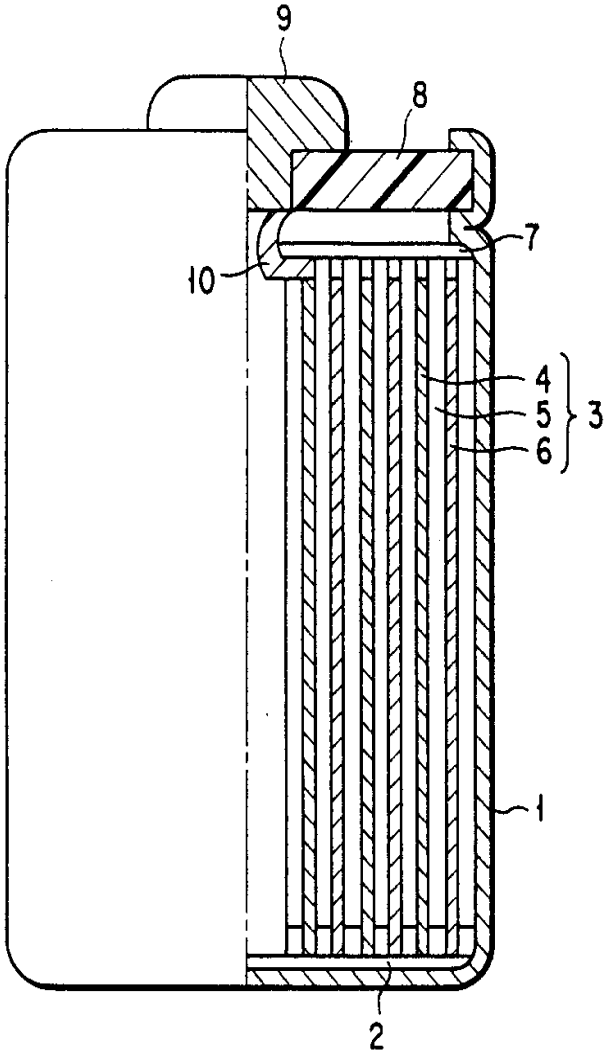


图 1

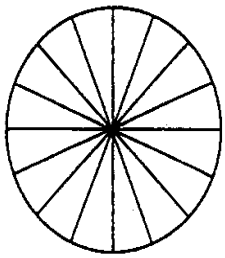


图 2A

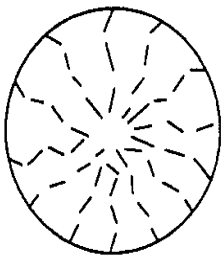


图 2B

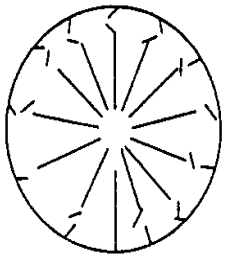


图 2C

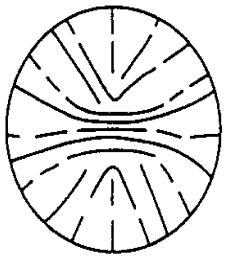


图 2D

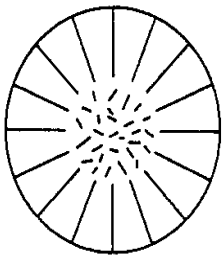


图 2E

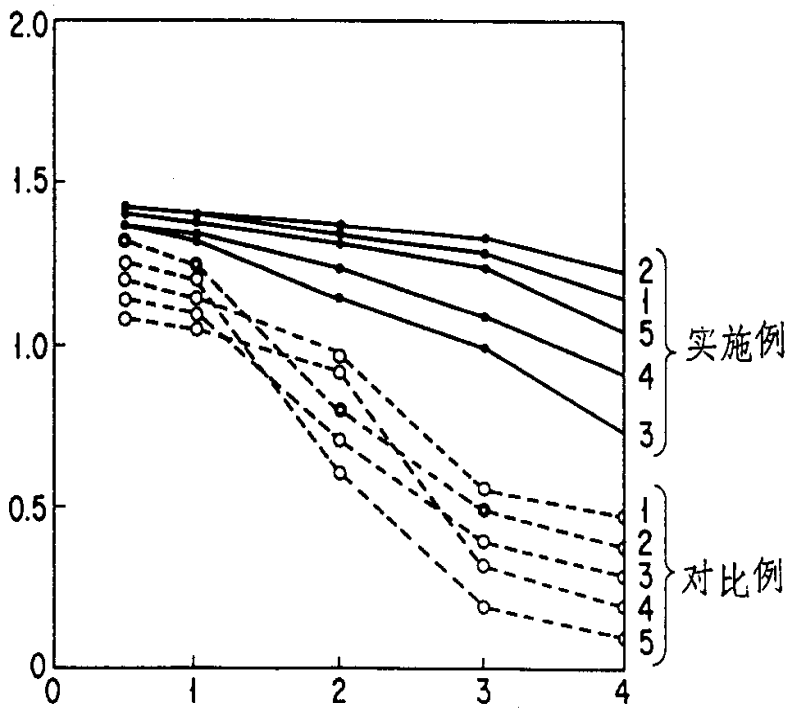


图 3

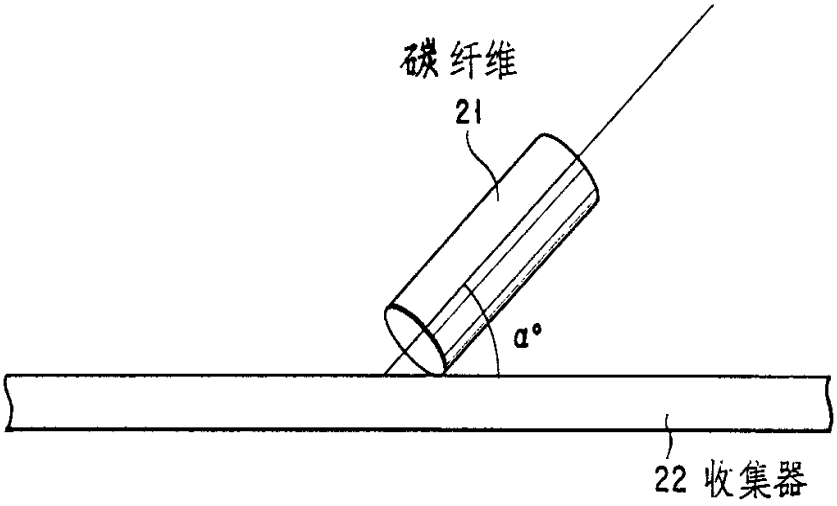


图 4