

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410048924.5

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1306646C

[22] 申请日 2004.6.8

[21] 申请号 200410048924.5

[30] 优先权

[32] 2003.6.9 [33] JP [31] 2003-163739

[73] 专利权人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 加藤文生 越名秀

[56] 参考文献

JP2001266873A 2001.9.28

JP2003077476A 2003.3.14

CN1227004A 1999.8.25

CN1373526A 2002.10.9

JP11329414A 1999.11.30

审查员 马珊珊

[74] 专利代理机构 上海市华诚律师事务所

代理人 徐申民 张惠萍

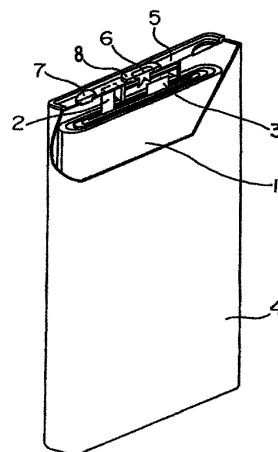
权利要求书 1 页 说明书 16 页 附图 3 页

[54] 发明名称

锂离子二次电池

[57] 摘要

本发明提供一种伴随充放电循环的进行、其容量劣化极少的锂离子二次电池。所述锂离子二次电池由可吸储・放出锂离子的正极、可吸储・放出锂离子的负极、介于上述正极和负极之间的隔膜及非水电解液构成；上述负极由负极芯材及上述负极芯材上载持的负极合剂层所构成，上述负极合剂层含有石墨及纳米碳管，上述负极合剂层内所含有的纳米碳管的含量为每 100 重量份石墨含有 1~10 重量份。



1. 一种锂离子二次电池,所述锂离子二次电池由可吸储·放出锂离子的正极、可吸储·放出锂离子的负极、介于所述正极和负极之间的隔膜及非水电解液构成,该锂离子二次电池的特征在于,

所述负极由负极芯材及所述负极芯材上载持的负极合剂层所构成,

所述负极合剂层含有石墨及纳米碳管,

所述负极合剂层内所含有的纳米碳管的含量为每 100 重量份石墨含有 1~10 重量份。

2. 如权利要求 1 所述的锂离子二次电池,其特征在于,所述负极合剂层的密度为 1.4~1.8g/cm³。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的锂离子二次电池,其特征在于,所述纳米碳管具有多层结构,其平均纤维直径为 10nm 以上,其平均纤维长度为 1 μ m 以上。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的锂离子二次电池,其特征在于,所述石墨具有下述物性:

(1) 由粉末 X 射线衍射法求得的(002)面的面间隔 d_{002} 在 3.365Å 以下,

(2) 由激光衍射粒度分布计求得平均粒径在 5~25 μ m,

(3) BET 比表面积在 5m²/g 以下,

(4) 平均粒子圆形度在 0.85 以上。

锂离子二次电池

技术领域

本发明涉及锂离子二次电池，具体涉及一种具备含有石墨作为活性物质、含有纳米碳管作为导电助剂的负极的锂离子二次电池。

背景技术

随着电子设备的便携化、无绳化的进展，作为其驱动电源，小型、轻便、具有高能量密度的锂离子二次电池受到注目。摇椅型的锂离子二次电池已经被实用化，并得到快速的普及。通常的锂离子二次电池包括以含有锂的过渡金属复合氧化物为活性物质的正极、以碳材料为活性物质的负极、隔膜及非水电解液。

作为用于负极活性物质的碳材料，最近，特别是结晶性高的石墨粒子成为主流。石墨具有下述优点：（1）电子传导性大，具有优异的大电流放电性能，（2）放电时很少伴随电位的变化，可适用于恒功率放电等的用途，（3）真密度大，可得到体积密度大的粒子，适用于电池的高能量密度化。

目前正在开发及研究中的锂离子二次电池的负极用石墨可分为天然石墨粒子和人造石墨粒子两种。

作为天然石墨粒子，如有在对原矿的粉碎工序等中，对鳞片状粒子施以块状化（球形化）处理的块状化天然石墨（专利文献1（日本发明专利公开特开平11-263612号公报））。

还有，作为人造石墨粒子，如有使某种焦炭石墨化的材料，使焦炭和各种沥青的造粒粒子等石墨化的材料（专利文献2（日本发明专利公开特开平6-310142号公报）、3（日本发明专利公开特开平10-188959号公报）），及利用由沥青及焦油的加热生成的中间相碳（液晶之一种）的特殊人造石墨粒子。

作为特殊人造石墨粒子，主要有下述几种：（1）使中间相小球体的分离提取物碳化及石墨化的材料（石墨化MCMB）（专利文献4（日本发明专利公开特开平4-190555号公报）、5（日本发明专利公开特开平5-307958号公报）），（2）对在中间相小球体的聚合成长过程中生成的熔融状中间相沥青进行纺丝，由表面氧化进行不熔化处理后，进行碳化，再进行切断・粉碎、石墨化的材料（石墨纤维条（日文：ミルド）或石墨化条MCF）（专利文献6（日本

发明专利公开特开平 9—63584 号公报)), (3) 对在中间相小球体的聚合成长过程中生成的少熔融性的块状中间相沥青的粉碎粒进行碳化及石墨化的材料(石墨化块状中间相)(专利文献 7(日本发明专利公开特开平 9—251855 号公报)、8(日本发明专利第 3309701 号说明书)、9(日本发明专利公开特开平 9—259886 号公报))。

作为天然石墨粒子, 可得到几近于石墨理论容量(372mAh/g)的可逆容量。因此, 近年来, 针对锂离子二次电池的高能量密度的要求, 进一步积累了适用于高密度填充等的粒子形状调整技术(专利文献 10(日本发明专利公开特开平 11—54123 号公报))。也有人研究, 将露出于石墨粒子表面的边缘面用分类为易石墨化性碳的非晶质碳进行覆盖, 以降低初始充电时伴随石墨粒子表面电解液分解的不可逆容量。

另一方面, 在人造石墨的场合, 目前无法得到近于石墨理论容量的可逆容量。人造石墨比起天然石墨, 其可逆容量低下。因此, 有人研究, 提高原料的焦炭、沥青、焦油类的纯度, 对应材料调整石墨化条件, 通过添加促进石墨化的催化剂等以提高粒子的石墨化程度, 提高可逆容量。另外, 在上述人造石墨中, 由于露出于粒子表面的石墨边缘面的比例较少, 因此, 初始充电时的不可逆容量总起来说, 小于天然石墨的情况较多。

实际在锂离子二次电池的负极制造时, 将如上所述的石墨种类的粒度调节至 5~数 10 μm 的范围的平均粒径使用。有单独使用上述石墨中的一种作为活性物质的场合, 也有混合二种以上作为活性物质使用的场合。通常, 配制水系糊膏或有机类糊膏(浆), 将上述糊膏涂布于铜箔等的负极芯材上, 使之干燥, 形成负极合剂层, 作为负极基板。负极合剂层被压延至所希望的厚度(密度)。然后, 进行负极板的裁切加工, 对芯材焊接引线。

水系糊膏系将作为粘结剂的 SBR(苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶)等和作为增粘剂的 CMC(羟甲基纤维素)等、水适量加入到由石墨组成的活性物质粒子中而配制。有机系糊膏是将作为粘结剂·增粘剂的 PVDF(聚偏氟乙烯)等和作为分散剂的 NMP(N-甲基-2-吡咯烷酮)等适量加入到由石墨组成的活性物质粒子中而配制。

考虑到压延时发生的活性物质粒子的破碎(崩坏)及芯体材料上粒子的脱落·剥离程度等因素, 多数场合下, 负极合剂层的密度以约 1.7g/cm³左右为上限。将所述负极、施以同样压延处理的正极、以及具有适当机械强度和空孔率的聚烯烃制多微孔膜的隔膜进行组装, 形成锂二次电池, 由此, 可获得超过 350Wh/L 的体积能量密度。

另一方面, 在使用含有上述石墨的负极的锂离子二次电池中, 作为以往的课题, 存在着伴随充放电循环的进行而容量降低的问题。关于起因于含有石墨的负极的循环寿命特性的劣化, 大致可作下述的理解。

在充放电循环中,反复进行锂离子对于石墨层间的添加和削减(石墨粒子的膨胀和收缩),则会发生如下的问题。

首先,发生石墨粒子的开裂、崩坏,新形成的石墨的边缘面露出于电解液,电解液被分解消耗,导致电池内部的电阻增大(劣化模式1)。又,石墨粒子自芯材上浮,负极合剂膨润。其结果,缺少石墨粒子间的集电性,形成残留于合剂层内、对充放电反应不作贡献的石墨粒子,这也是容量劣化的一大原因(劣化模式2)。

另外,伴随电极的膨润(膨胀),由正极及负极组成的基板组发生变形、断裂,引起容量劣化(劣化模式3)。再有,由电解液分解产生的气体使电池内压上升,发生伴随壳体变形的劣化(劣化模式4)。这里,对于起因于劣化模式1及4的石墨粒子上的电解液分解的劣化,近年来,在电解液中添加碳酸亚乙烯酯(VC)等的负极保护添加剂的研究(专利文献11(日本发明专利公开特开平8-45545号公报),12(日本发明专利公开特开2002-25612号公报))很活跃(对策1)。VC在初始放电时,优先与负极中所含有的石墨反应,在石墨粒子上形成保护膜,抑制伴随循环所发生的石墨-电解液之间的分解反应。

针对劣化模式2,此前即有人提出下述种种方法:对石墨化MCMB等添加碳纤维(专利文献13(日本发明专利公开特开平4-237971号公报)、14(日本发明专利公开特开平4-155776号公报)),对石墨化MCMB等添加具有链结构的非石墨化碳的碳黑(专利文献15(日本发明专利公开特开平4-332465号公报)),对石墨化MCMB等添加鳞片状石墨(专利文献16(日本发明专利公开特开2000-138061号公报)),对天然石墨添加低结晶性的焦炭(专利文献17(日本发明专利公开特开平8-264181号公报))等;在作为主要活性物质的石墨中,为集电性而添加导电性助剂,以在合剂层内减少孤立的粒子的方法等(对策2)。

针对劣化模式3,有效的对策是使用负极合剂的膨润程度小、即石墨结构的各向同性比较高的粒子。在上述粒子中,较好的是使用将焦炭和各种沥青的造粒粒子等石墨化的材料、石墨化MCMB、石墨化研压(milled)MCF等。另一方面,使用以鳞片状石墨为代表的天然石墨粒子等的各向异性大的石墨粒子时,必须进行鳞片状粒子的机械性的球形化处理等(专利文献1)(对策3)。

已有人研究,作为锂离子二次电池负极的主要活性物质,使用纳米碳管而不是使用石墨。然而,如上所述,从改善负极的主要活性物质的循环特性的观点来说,尚未见有将纳米碳管用作导电性助剂的例子(专利文献18(日本发明专利公开特开平5-159804号公报)、19(日本发明专利公开特开平7-14573号公报))。

如上所述,对于锂离子二次电池,为改善循环寿命特性采取了各种对策(对策1~3),

但锂离子二次电池的循环寿命特性仍难说已达到充分的水平。特别是，作为对策2所示的在石墨中添加导电性助剂的方法尚有待于改善。

鉴于上述情况，本发明是在由石墨组成的活性物质中添加纳米碳管作为导电性助剂，由此进一步提高锂离子二次电池的循环寿命特性。

本发明又通过将石墨及纳米碳管的物性控制在一定值，由此在适当保证负极合剂层内的粒子间的接触的同时，赋予负极合剂层以容易浸渍电解液的适度的多孔性，由此，赋予电池以优异的放电率特性及脉冲放电特性。

发明内容

鉴于上述情况，本发明是在由石墨组成的活性物质中添加纳米碳管作为导电性助剂，由此进一步提高锂离子二次电池的循环寿命特性。

本发明又通过将石墨及纳米碳管的物性控制在一定值，由此在适当保证负极合剂层内的粒子间的接触的同时，赋予负极合剂层以容易浸渍电解液的适度的多孔性，由此，赋予电池以优异的放电率特性及脉冲放电特性。

本发明涉及这样一种锂离子二次电池，所述锂离子二次电池由可吸储·放出锂离子的正极、可吸储·放出锂离子的负极、介于上述正极和负极之间的隔膜及非水电解液构成，上述负极由负极芯材及上述负极芯材上载持的负极合剂层所构成，上述负极合剂层含有石墨及纳米碳管，上述负极合剂层内所含有的纳米碳管的含量为每100重量份石墨含有1~10重量份。

上述负极合剂层的密度较好的是 $1.4\sim 1.8\text{g/cm}^3$ 。

较好的是，上述纳米碳管具有多层结构，其平均纤维直径为10nm以上，其平均纤维长度是在 $1\mu\text{m}$ 以上。

较好的是，上述石墨具有下述物性：(1)由粉末X射线衍射法求得的(002)面的面间隔 d_{002} 在 $3.365\text{\AA}$ 以下，(2)由激光衍射粒度分布计求得的平均粒径在 $5\sim 25\mu\text{m}$ ，(3)BET比表面积在 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以下，(4)平均粒子圆形度在0.85以上。

本发明的锂离子二次电池具有由负极芯材及上述负极芯材上载持的负极合剂层所构成的负极。所述负极合剂层含有作为活性物质的石墨及作为辅助材料的纳米碳管，上述负极合剂层内所含有的纳米碳管的含量为每100重量份石墨含有1~10重量份。

纳米碳管是由饭岛等人在1991年发现的材料，石墨状的碳原子表面具有卷成圆筒状的纤维结构，其纤维直径是纳米级的极微细碳材料。根据近年来的研究开发，除了发现该材料当初所使用的制造方法（使用电弧放电的制造方法）以外，也有人开发·提出了使用激光磨蚀、

气相 CVD、热分解 CVD、使用催化剂的化学合成方法等多种制造方法。包括单层纳米碳管（SWCNT）在内，具有各种直径、长度的多层结构的纳米碳管（MWCNT）逐渐变得可以比较低的成本大量生产。

如纳米碳管的添加量为对每 100 重量份的石墨含有不到 0.1 重量份，则无法得到锂离子二次电池的循环寿命特性的充分的改善效果。较好的是，纳米碳管的添加量在 1 重量份以上。反之，如纳米碳管的添加量对每 100 重量份石墨超过 10 重量份，则由于纳米碳管体积大，难以形成强力的负极合剂层，得不到充分的锂离子二次电池的循环寿命特性的改善效果，而且，由来自于纳米碳管的负极不可逆容量也增大。

在本发明中，较好的是，负极合剂层的密度为 $1.4 \sim 1.8 \text{ g/cm}^3$ 。在具有这样的负极的锂离子二次电池中，即使伴随充放电循环的进行、作为主要活性物质的石墨粒子自芯材上浮，发生负极合剂膨润的现象，作为辅助材料的纳米碳管在石墨粒子之间作致密的结合，可以确保集电性，因此，在合剂层内难以发生孤立的粒子（对充放电反应不起作用的石墨粒子）。由此，可以得到具有更加优异的循环寿命特性的锂离子二次电池。

这里，负极合剂层的密度为包含粘结剂等后的密度，以单位体积的负极合剂层重量表示。负极合剂层的密度如不到 1.4 g/cm^3 ，则难以有效地用纳米碳管对石墨粒子之间进行良好的电连接，即，难以使添加的纳米碳管有效地作为负极内的导电网材发挥其功能。反之，负极合剂层的密度如超过 1.8 g/cm^3 ，则负极合剂层内的多孔度过低，电解液难以充分浸渍于极板内，难以确保良好的放电率特性及脉冲放电特性。

在本发明中，较好的是，组合使用将纤维直径和纤维长度调整至适当范围内的纳米碳管、和将平均粒径、平均粒子圆形度等调整至适当范围内的石墨粒子。通过这种组合，可以在负极合剂层内的粒子之间保持适当接触的同时，赋予负极合剂层以容易浸渍电解液的适当的多孔性。其结果，可以赋予所述电池以优异的放电率特性及脉冲放电特性。

在锂离子二次电池的负极中，往往使用平均粒径调节在 $5 \mu\text{m} \sim$ 数十 μm 的石墨粒子为主要活性物质。因此，在使用纳米碳管作为对所述粒子之间作电连接的辅助材料的场合，较好的是，使用电子传导性高、纤维直径大、纤维长度长的纳米碳管。

由此，较好的是，在本发明中，使用高结晶性、具有多层结构的纳米碳管（MWCNT）。

此外，较好的是，纳米碳管的平均纤维直径在 10nm 以上，平均纤维长度在 $1 \mu\text{m}$ 以上。如纳米碳管的平均纤维直径不到 10nm，则多根纤维凝集，难以使负极合剂层内的纳米碳管高度分散。如纳米碳管的平均纤维长度不到 $1 \mu\text{m}$ ，则难以使石墨粒子之间作电连接。

但是, 另一方面, 如平均纤维直径超过 50nm, 或平均纤维长度超过 $5\mu\text{m}$ 的纳米碳管, 其工业化生产困难, 即使能作工业化生产, 也可预料来自纳米碳管的不可逆容量的增大。因此, 平均纤维直径在 50nm 以下, 平均纤维长度在 $5\mu\text{m}$ 以下的纳米碳管适用于本发明。

纳米碳管的管端可以是开放的, 也可以是闭合的。其平均纤维直径和平均纤维长度可由例如纳米碳管的 TEM 图像及 SEM 图像观察求得。

较好的是, 作为主要活性物质使用的石墨通过粉末 X 射线衍射法求得的 (002) 面的面间隔 d_{002} 在 $3.365\text{\AA}$ 以下。这是因为, 通过使用 (002) 面的面间隔 d_{002} 在 $3.365\text{\AA}$ 以下、结晶性就已充分高的石墨, 可以得到高的可逆容量。

这里, 面间隔 d_{002} 的具体评价可以根据日本学术振兴会第 117 委员会规定的评价方法进行。即, 在石墨粉末试样中添加作为内部标准的高纯度结晶硅, 进行粉末 X 射线衍射的测定, 通过以硅峰值为基准对归属于石墨 (002) 面的峰值位置进行补正, 可以算出正确的 d_{002} 。

又, 较好的是, 石墨通过激光衍射粒度分布计所求得平均粒径 (体积标准的 D_{50}) 是在 $5\sim 25\mu\text{m}$ 。如石墨粒子的平均粒径超过 $25\mu\text{m}$, 则难以使 $1\mu\text{m}$ 长度的短纤维的纳米碳管在粒子间的连接上有效发挥功能。如石墨粒子平均粒径不到 $5\mu\text{m}$, 则其制作时, 须进行由强度分级工序除去粗粉。因此, 考虑到活性物质粒子的收率, 其成本实质上很高。

本发明中, 初始放电时负极的不可逆容量由由来自于石墨粒子的成分和由来自于纳米碳管的成分所构成。通常, 纳米碳管因其结构或纤维长度等而异, 但管端开放状态的 MWCNT 具有 $150\sim 300\text{mAh/g}$ 大的不可逆容量。为此, 有必要尽量抑制石墨粒子的不可逆容量。决定石墨粒子不可逆容量的大小的参数有多种, 但已知的是与 BET 比表面积的相关性比较高。往往是 BET 比表面积小, 则初始不可逆容量越小。因此, 在本发明中, 较好的是, 使用可将 BET 比表面积降低至 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以下、可充分抑制初始不可逆容量的石墨作为活性物质粒子。

此外, 在对负极合剂层进行压延时, 从避免石墨粒子取向于芯材的面方向、导致放电特性低下等现象发生的观点, 较好的是, 使用球形化石墨粒子。例如, 使用石墨粒子的平均粒子圆形度在 0.85 以上。粒子圆形度以与粒子投影图像具有同样面积的相当的圆的周长 (L_c) 除以粒子投影图像周长 (L_r) 的比例 (L_c/L_r) 表示。

这里, 粒子圆形度通常可从投影于二维平面的粒子图像算出。以下, 就其计算方法之一例作一说明。

在对粒子图像进行摄影时, 首先, 含有粒子的悬浮液被测定装置吸引, 导入扁平的单元中, 形成扁平的试样流。通过对该试样流照射频闪光, 正通过单元的粒子通过物镜, 由 CCD 照像机摄下静止图像。对该试样流中的粒子作流体力学的控制, 使其通过单元中心, 始终摄

下焦距对准的粒子图像。摄下的粒子图像通常可作实时图像解析。从粒子投影图像的面积和粒子投影图像的周长算出相当圆的直径及粒子圆形度。

频闪光以例如 1/30 秒的间隔照射试样流，存在于照相机取景框内的粒子被摄影。在进行一定数量摄影之后，由粒子图像的数目、单元厚度、取景框大小等，定量地算出含于单位容积的试样流中的粒子数。由此，可以个数基准算出粒子圆形度的平均值等。另外，粒度分布等可以由个数基准也可以由体积基准算出。

为求出粒子圆形度，首先，将摄下的粒子投影图像按大小分级。各个粒子投影图像分割为例如 512×512 个的像素，各个像素被二值化。然后，可求得具有与粒子投影图像相同投影面积的相当圆及其周长 (L_c)。再者，以连接构成粒子投影图像最外周的像素中心形成的轮廓线的长度作为粒子投影图像的周长 (L_r) 求出。摄下的粒子（例如，100 个以上）的 L_c/L_r 的平均值为平均粒子圆形度。

根据粒子投影图像的放大倍率及像素数目，粒子圆形度多少有变化。但只要使用市售的粒子图像分析装置，可以认为，不会因为由于装置的不同而使平均粒子圆形度的值产生实质性的差异。

附图说明

图 1 为将实施例 1 中制得的锂离子二次电池的一部分切去后的立体图。

图 2 所示为变化纳米碳管的添加量时，充放电循环数和容量保持率之间的关系图。

图 3 所示为变化负极中含有的导电性助剂材料种类时，充放电循环数和容量保持率之间的关系图。

图中，1 为极板组，2 为正极引线，3 为负极引线，4 为电池壳体，5 为封口板，6 为负极端子，7 为封栓，8 为绝缘性密封垫。

具体实施方式

以下，参照实施例具体说明本发明。

实施例 1

(A) 负极的制作

作为负极的主要活性物质，使用依照下述程序得到的被覆天然石墨粒子。

首先，由碾磨机粉碎斯里兰卡产的天然石墨原矿，作成平均粒径 D_{50} 为 $21 \mu\text{m}$ 的鳞片状天然石墨，为去除杂质，用氢氟酸洗净后，使之干燥。然后，将该鳞片状天然石墨粒子用混合

系统（通过高速回转赋予粒子表面以冲击、剪切力使其改性的系统）进行球形化，同时进行空气分级。

将所述球形化的天然石墨 100 重量份，和在室温下处于液体状态的石油系沥青 5 重量份在混练机内混练之后，混合物在 1300℃的焙烧炉内加热，使附着于石墨粒子表面的沥青碳化，接着，粉碎、分级，由此作成被覆天然石墨粒子。

由粉末 X 射线衍射法求得的被覆天然石墨粒子的 d_{002} 为 3.359Å，由激光衍射法粒度分布计求得的平均粒径 D_{50} 为 20 μm，BET 比表面积为 3.0m²/g，粒子平均圆形度为 0.91。

作为助剂的纳米碳管，采用由铁系催化剂使烃类热分解的热 CVD 方法制得的、高结晶性的多层型纳米碳管（MWCNT）。从 TEM 图像及 SEM 图像的观察，该纳米碳管的平均纤维直径为 20nm，具有 8~10 层的层结构。该纳米碳管的平均纤维长度约为 1 μm。将所述被覆天然石墨和所述纳米碳管按表 1 所示比例混合，使用干法高速混练机进行充分混合、分散，藉此，作成负极碳材料 a~h。

表 1

负极碳材料种类	配合比例（重量份）		合计
	被覆天然石墨	纳米碳管	
a	100	0.1	100.1
b	100	0.5	100.5
c	100	1	101
d	100	5	105
e	100	7	107
f	100	10	110
g	100	12	112
h	100	0	100

接着，对负极碳材料 a 100 重量份，加入羧甲基纤维素（CMC）的 1 重量%的水溶液 100 重量份、和作为粘结材料的苯乙烯丁二烯橡胶（SBR）的水性分散液，充分混练，配制负极合剂糊膏。这里，SBR 的添加量对负极碳材料 a 的 100 重量份为 2 重量份。

将所得到的负极合剂糊膏用涂布机械在铜箔（厚 10 μm）两面涂布一定厚度，用 100℃的热风使之干燥，形成负极合剂层。其后，使用辊压机压延负极合剂层，使形成包括 CMC 及 SBR

重量的合剂层的密度为 1.7g/cm^3 ，厚度为 $70\mu\text{m}$ （电极整体厚度约为 $150\mu\text{m}$ ）。然后，裁切加工成规定大小，安装集电用镍制引线，作为负极 A。

除了使用负极碳材料 b~h 之外，其他条件如同上述，分别制得含有负极碳材料 b~h 的负极 B~H。

准备除纳米碳管以外的导电性材料，即，作为微细纤维状石墨代表的气相成长碳纤维（VGCF）的石墨化材料（昭和电工株式会社制）、作为碳黑代表的乙炔碳黑（电气化学工业株式会社制）及作为鳞片状石墨代表的人造石墨的 KS4（Timcal 株式会社制）。然后，以表 2 所示的比率配合被覆天然石墨和这些助剂，使用干式高速混合机进行充分混合、分散，得到比较用的负极碳材料 i~k。除了使用负极碳材料 i~k 之外，其他条件如同上述，分别制得含有负极碳材料 i~k 的负极 I~K。

表 2

负极碳材料	助剂种类	配合比率（重量份）		合计
		被覆天然石墨	助剂材料	
i	VGCF 石墨化材料	100	5	105
j	乙炔碳黑	100	5	105
k	鳞片状石墨（KS4）	100	5	105

（B）正极的制作

作为正极活性物质，将 Co_3O_4 和 Li_2CO_3 的混合物在大气环境下 950°C 焙烧，然后粉碎，调节粒度制得 LiCoO_2 。

制作正极板时，对正极活性物质 100 重量份，添加作为导电性材料的乙炔碳黑（AB）3 重量份，使用干式混合机进行充分混合、分散之后，添加作为粘结材料的聚偏氟乙烯（PVDF）5 重量份，适当加入作为分散剂的 N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP），同时进行混练，配制得到正极合剂糊膏。

将所制得的正极合剂糊膏用涂布机械在铝箔（厚 $20\mu\text{m}$ ）两面涂布一定厚度，用 100°C 的干燥空气使之干燥，形成正极合剂层。其后，使用辊压机压延正极合剂层，使包括 AB 及 PVDF 的重量的合剂层的密度为 3.5g/cm^3 ，厚度为 $70\mu\text{m}$ （电极整体厚度约为 $160\mu\text{m}$ ）。然后，裁切加工成规定大小，安装集电用铝制引线，作为正极。

(C) 锂离子二次电池的制作

出于去除多余水分的目的, 分别在 100℃下对按上述程序制作的负极 A 和正极实施 8 小时的真空干燥。对用于将两电极作物理隔绝的聚乙烯制多孔膜隔膜(厚 25 μm) 进行 50℃下的 12 小时的真空干燥。

然后, 将负极 A 和正极夹着隔膜卷绕, 形成如图 1 所示的大致矩形柱(筒)状(横截面形状为大致长方形)的极板组 1。极板组 1 插入于 533048 尺寸(厚度×宽×高: 5.3mm×30mm×48mm)的方形铝制合金制电池壳 4。然后, 在封口板 5 的内侧面焊接正极引线 2。在用绝缘性密封垫 8 与封口板电气隔绝的负极端子 6 上焊接负极引线 3。其后, 封口板 5 和电池壳体 4 的开口端部用激光焊接接合。接着, 由设置于封口板 5 上的注液口注入非水电解液, 真空浸渍极板组 1。

在注液口打开的状态下, 对电池进行初次部分充电。此时, 伴随在负极上形成保护膜, 将由于电解液等的分解而发生的气体充分扩散, 除去。其后, 用铝合金制的封栓 7 堵塞注液口, 激光焊接接合封栓 7 和注液口周围, 完全密闭壳体, 完成具有负极 A 的锂离子二次电池 A (设计容量为 750mAh)。

除了使用负极 B~K, 以取代负极 A 之外, 其他如同上述条件, 分别制得具有负极 B~K 的锂离子二次电池 B~K。这里, 极板组的结构、正极、负极引线的焊接、封口板对壳体的接合、电解液的注入、浸渍、初次部分充电、封栓的密闭各工序都在露点在 -40℃以下的干燥空气环境下进行。另外, 初次部分充电在 20℃的环境下, 以 0.1C (75mA, 这里假定 1C=750mA) 的充电率实施 2 小时。

作为非水电解液, 使用了在将碳酸亚乙酯(EC)、甲基碳酸乙酯(EMC)和碳酸二乙酯(DEC)按体积比 1: 2: 1 混合的溶剂中, 溶解 LiPF₆使之达到 1.0M 浓度的非水电解液。非水电解液中添加 1 重量%VC (碳酸亚乙烯酯) 作为负极保护添加剂。

(D) 电池特性的评价

首先, 在下述条件下, 对上述制得的 11 种锂离子二次电池进行 5 次循环反复充放电, 使各个电池充分活性化。

充电: 恒电流恒电压方式

恒电流 0.2C (150mA)

充电控制电压 4.2V

合计充电时间 7 小时

放电: 恒电流 0.2C (150mA)

放电截止电压 3.0V

环境温度：20℃

循环寿命特性

接着，出于本发明主要的改善循环寿命特性的目的，在下述条件下，进行反复充放电循环的试验，调查每 50 个循环的容量保持率（初始循环的容量为 100% 时的电池容量的百分率）。

充电：恒电流恒电压方式

恒电流 0.7C（525mA）

充电控制电压 4.2V

合计充电时间 2.5 小时

充电后的休止时间：30 分钟

放电：恒电流 0.7C（525mA）

放电截止电压 3.0V

放电后的休止时间：30 分钟

评价环境温度：20℃

所得到的结构汇总示于图 2 及图 3。

根据图 2，本发明的电池 C、D、E、F 与不含助剂材料的电池 H，及作为助剂材料的纳米碳管添加量过大至 12 重量份的电池 G 比较，具有大的循环容量保持率。而在作为助剂材料的纳米碳管添加量极低的 0.1 重量份及 0.5 重量份的电池 A 及电池 B 中，其容量保持率虽然很低，但与不含助剂材料的电池 H 相比较，有显著提高。

这里，对于电池 A~H 的任一种，在经过 500 循环的时候，没有观察到显著的电池内部电阻的增加和电池壳体的膨胀等。因此，比照如上所述的循环劣化模式 1~4，这些电池可认为主要由劣化模式 2 导致容量低下。即，石墨粒子之间缺少集电性，残留于合剂层内的粒子（对充放电反应无贡献的石墨粒子）伴随循环增加，由此，发生容量劣化。因此，本发明的电池 C、D、E 及 F 中之所以能够保持高的循环容量保持率，可以推断为，在整个循环过程中，助剂材料的纳米碳管致密接合于包覆石墨粒子之间，由此确保了集电性，抑制了残留于合剂层内的被覆石墨粒子的积累。

可以认为，在纳米碳管的添加量较少的电池 A 及 B 中，上述效果并不十分明显，而是发生一定程度的容量劣化。可以推测，在纳米碳管添加量过大至 12 重量份的电池 G 中，纳米碳管的体积大，由此理由，发生容量劣化。即，如果纳米碳管过多，无法形成物理强度大的负极合剂层，伴随循环的进行，一部分负极合剂脱落，该部分导致隔膜的阻塞等现象。从以上

的结果可以认为,较好的是,相对于 100 重量份的石墨,纳米碳管的添加量仅为 0.1 重量份即可显现效果,但较好的是,设定在 1~10 重量份。

从图 3 所示可以明白,以纳米碳管为助剂材料的场合,比起将 VGCF 石墨化材料有效用于负极循环特性改善的助剂材料、将乙炔碳黑(AB)、鳞片状石墨等为助剂材料使用的场合,其改善效果大。这可以认为在本实施例的电池负极中,使用了纤维长度约为 $1\mu\text{m}$,纤维直径与 VGC 石墨化材料及乙炔碳黑等相比较是非常小的纳米碳管为导电性助剂之故。相对作为主要活性物质使用的被覆天然石墨粒子的平均粒径为 $20\mu\text{m}$,纳米碳管的纤维直径极小。为此,可以推定为:多数的纤维通过结合于活性物质粒子之间,形成更为致密的导电网、循环寿命特性的改善效果于使用过去助剂材料的场合相比要高。

放电率特性

对于作了初次 5 个循环的充放电(活性化)的 11 种电池 A~K,进行下述条件的充放电,求得相对于 0.2C 放电容量(标准容量)的 2C 放电容量的比率(%),该值评价为放电率特性。放电率特性的评价结果示于表 3。

充电:恒电流恒电压方式

恒电流 0.2C(150mA)

充电控制电压 4.2V

合计充电时间 7 小时

充电后休止时间:60 分钟

放电:恒电流 0.2C(150mA)及 2C(1500mA)

放电截止电压 3.0V

环境温度:20℃

表 3

电池	放电率特性 (%) (2C/0.2C 放电容量比)
A	82
B	87
C	90
D	93
E	92
F	90
G	86
H	79
I	84
J	82
K	84

根据表 3 可以明白, 放电率特性的倾向大致与上述循环寿命特性的倾向一致。特别是, 对于电池 C、D、E 及 F, 纳米碳管的添加比例及纤维直径、纤维长度、石墨粒子的平均粒径及平均圆形度、以及作为负极合剂整体的密度调整在适当范围内。其结果, 可以得到极高的放电率特性。即, 在电池 C~F 中, 可以推定为: 1. 负极合剂层内的石墨粒子之间的电连接, 2. 电解液对负极合剂层的浸渍性, 及 3. 石墨粒子的取向缓和等, 支配负极的放电率特性的主要因素皆保持于理想的状态。

实施例 2

以下就合剂层密度加以研究。

这里, 使用实施例 1 中显示最优异特性的负极碳材料 d (被覆天然石墨: 纳米碳管=100: 5)。对负极碳材料 d 100 重量份, 加入羧甲基纤维素 (CMC) 的 1 重量%水溶液 100 重量份和作为粘结材料的苯乙烯丁二烯橡胶 (SBR) 的水性分散液, 充分混练, 配制负极合剂糊膏。这里, SBR 的添加量对负极碳材料 d 的 100 重量份为 2 重量份。

将所得到的负极合剂糊膏用涂布机械在铜箔 (厚 $10\mu\text{m}$) 两面涂布一定厚度, 用 100°C 的热风使之干燥, 形成负极合剂层。其后, 使用辊压机压延负极合剂层。此时, 通过压延条件的各种改变, 分别制得合剂层的密度为 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 及 $1.85\text{g}/\text{cm}^3$ 的负极 L、M、N、O、及 P。

此外,除了使用负极 L~P 之外,其他条件如同实施例 1,分别制得含有负极 L~P 的锂离子二次电池 L~P,在如同实施例 1 的条件下,评价各个电池的循环寿命特性(容量保持率)。

400 循环后的电池容量保持率示于表 5。由此结果可以看到,负极合剂层密度在 $1.4\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围较好。

表 4

电池	负极合剂层密度 (g/cm^3)
L	1.3
M	1.4
N	1.5
O	1.8
P	1.85

表 5

电池	容量保持率 (%)
L	72
M	90
N	91
O	88
P	74

实施例 3

对于纳米碳管的平均纤维直径和平均纤维长度进行了研究。

由改变制造条件的加热 CVD 法,制作平均纤维直径和平均纤维长度不同的高结晶性多层型纳米碳管(CNTa~CNTe)。由 TEM 及 SEM 图像观察对此进行分析,可以确认都具有多层结构。所制得的纳米碳管的平均纤维直径和平均纤维长度示于表 6。

表 6

纳米碳管	平均纤维直径 (nm)	平均纤维长度 (μm)
CNTa	5	0.5
CNTb	10	0.5
CNTc	5	1
CNTd	10	1
CNTe	30	2

除了纳米碳管使用 CNTa~CNTe, 相对于每 100 重量份的被覆天然石墨使用 5 重量份的纳米碳管之外, 其他条件如同实施例 1 的负极 A, 分别制得负极 Q~U。

除了使用负极 Q~U 以取代负极 A 之外, 其他一切条件如同电池 A, 分别制得含有负极 Q~U 的锂离子二次电池 Q~U, 在如同实施例 1 的条件下, 评价各个电池的循环寿命特性 (容量保持率)。

经 400 循环后的电池容量保持率示于表 7。由此结果可以看到, 纳米碳管的平均纤维直径在 10nm 以上, 平均纤维长度在 $1\mu\text{m}$ 以上, 适合本发明, 最好的是满足双方条件的纳米碳管 (CNTd、CNTe)。

表 7

电池	纳米碳管	容量保持率 (%)
Q	CNTa	72
R	CNTb	83
S	CNTc	84
T	CNTd	91
U	CNTe	92

另外, 在本实施例中, 作为负极的主要活性物质的石墨使用球形化的被覆天然石墨, 但如果是平均粒径在 $5\sim 25\mu\text{m}$ 、BET 比表面积在 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以下、平均粒子圆形度在 0.85 以上的球形化石墨, 可以使用任何一种。只要是具有上述物理特性的石墨, 则即使是使用焦炭或将焦炭和煤焦油沥青的造粒粒子等石墨化的人造石墨、石墨化 MCMB、石墨化的块状中间相等, 也可同样制得具有优异的循环寿命特性、放电率特性及脉冲放电特性的锂离子二次电池。

在本实施例中, 作为导电性助剂材料的纳米碳管是使用了具有由铁系催化剂热分解烃得

到的高结晶性多层结构的纳米碳管(MWCNT)。但纳米碳管的制造方法并无特别的限定。只要是具有高结晶性的多层结构、其平均纤维直径在10nm以上、平均纤维长度在1 μ m以上,即可获得同样效果。

在本实施例中,负极合剂的粘结材料是使用了苯乙烯丁二烯橡胶(SBR),但并无特别的限定。例如,可以使用类似的丁二烯衍生构成的橡胶类粘结材料,也可制得同样的锂离子二次电池。

作为橡胶类粘结材料,较好的是丁二烯和芳香族乙烯基单体、乙烯类不饱和羧酸酯单体的共聚物。这里,作为芳香族乙烯基单体,可以使用苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等。作为乙烯类不饱和羧酸酯单体,可以使用丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯等。作为丙烯酸酯,可以使用丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯等。另外,作为甲基丙烯酸酯,可以使用甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯等。

另外,本实施例中,作为非水电解液,使用了在将碳酸亚乙酯(EC)和甲基碳酸乙酯(EMC)和碳酸二乙酯(DEC)按体积比1:2:1混合的溶剂中,溶解LiPF₆使之达到1.0M浓度的非水电解液,但并不限于此。

本实施例中,制作了将大致矩形筒状的极板组插设于方筒形铝合金制电池壳体内部的形态的锂离子二次电池,但本发明的锂离子二次电池的形态并不限于此。

如上所述,根据本发明,可以提供伴随充放电循环的进行、其容量劣化极少的锂离子二次电池,具有极大的产业上的价值。

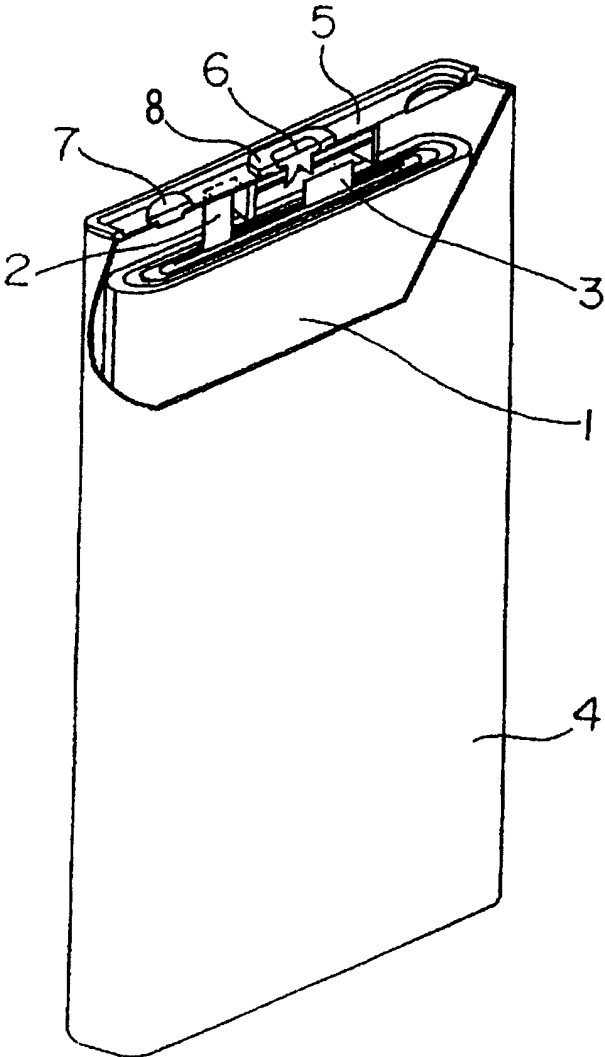


图 1

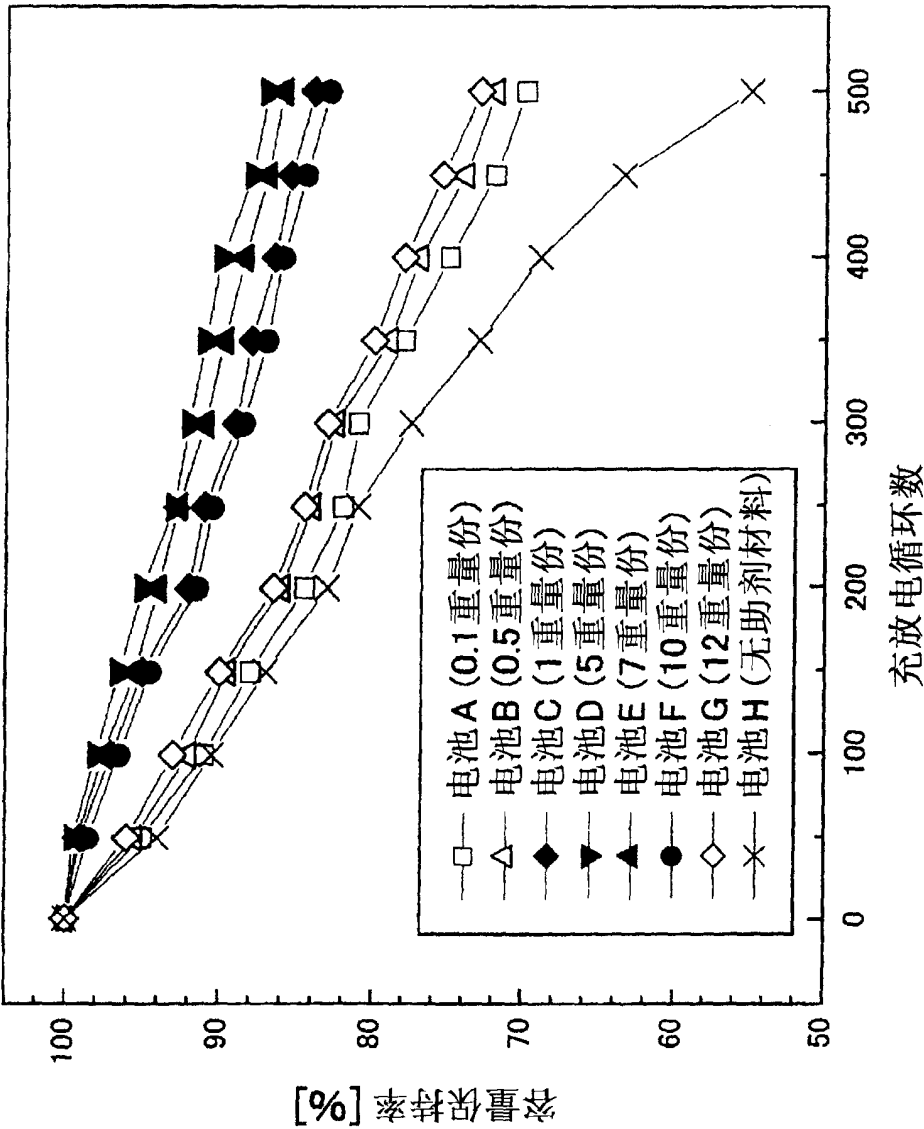


图 2

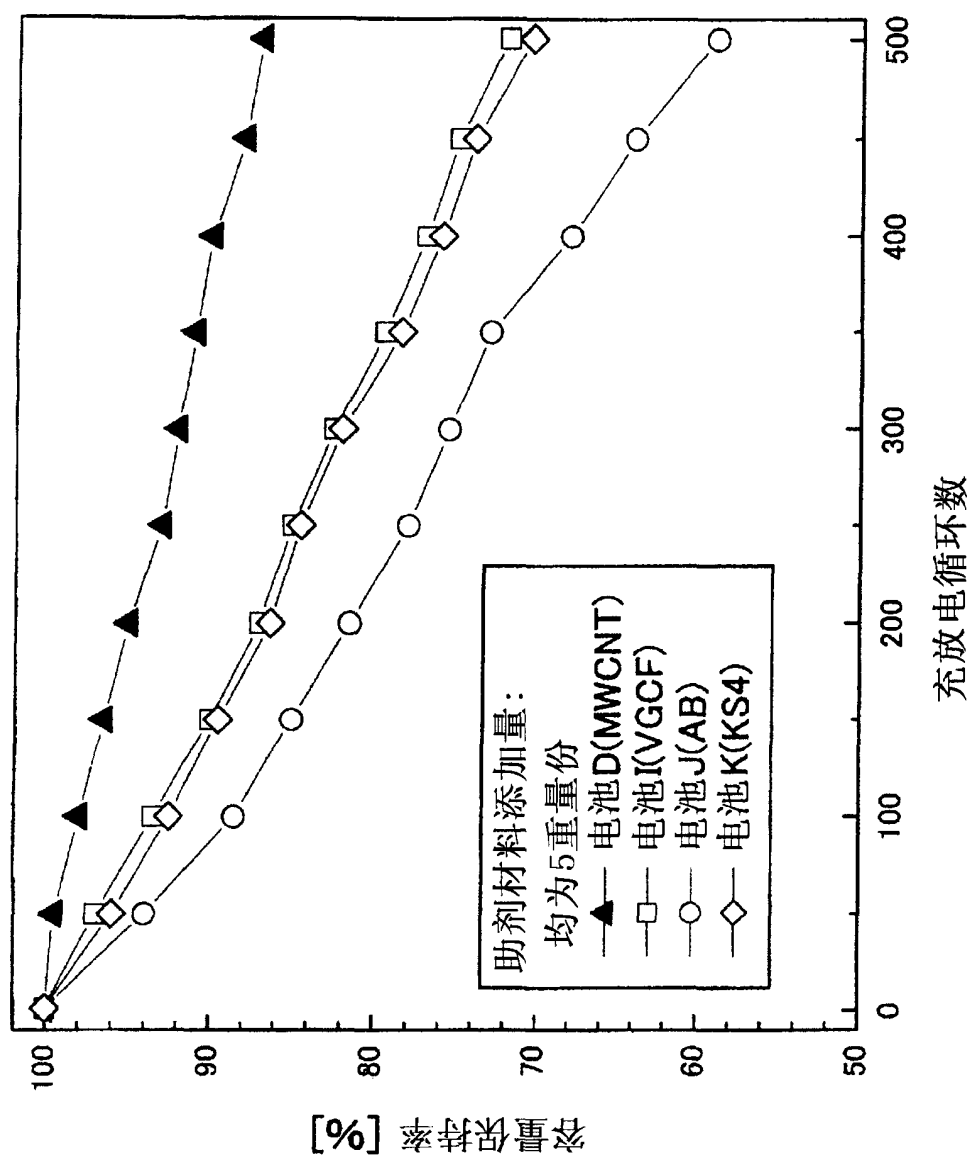


图 3