



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101016153 B

(45) 授权公告日 2010.05.26

(21) 申请号 200710089115.2

(22) 申请日 2002.09.20

(30) 优先权数据

290775/2001 2001.09.25 JP

360727/2001 2001.11.27 JP

120322/2002 2002.04.23 JP

(62) 分案原申请数据

02818759.8 2002.09.20

(73) 专利权人 昭和电工株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 须藤彰孝 外轮千明

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

C01B 31/02 (2006.01)

C01B 31/04 (2006.01)

C04B 35/524 (2006.01)

C09C 1/48 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/58 (2006.01)

(56) 对比文件

EP 0971426 A2, 2000.12.01, 说明书第 2 页第 30-54 行.

EP 0782207 A1, 1997.07.02, 说明书第 3 页第 49 行 - 第 4 页第 1 行, 说明书第 5 页实施例 1.

EP 1134827 A2, 2001.09.19, 说明书第 4 页 0027 段 - 第 6 页 0046 段.

EP 0861804 A1, 1998.09.02, 说明书第 4 页第 4 段 - 第 6 页第 12 段, 说明书第 10 页实施例 1.

T. Tsumura et al., Surface modification of natural graphite particles for lithiumionbatteries. Solid State Ionics 135, 2000, 135209-212.

审查员 聂稻波

权利要求书 1 页 说明书 23 页 附图 2 页

(54) 发明名称

碳材料、其制备方法和用途

(57) 摘要

一种包括具有石墨结构的碳颗粒和纤维状碳的碳材料,所述颗粒具有沉积到其至少一部分表面上的含碳材料。在碳材料中,含碳材料通过对含有聚合物的组合物进行热处理来得到。优选将纤维状碳通过含碳材料沉积到碳颗粒上,所述含碳材料是通过对含有聚合物的组合物进行热处理来得到的。结果,将碳材料用作二次电池的负极活性材料时,可以改善电导率并且可以改善大电流负荷的耐用特性与循环特性。通过将含碳材料涂层到具有石墨结构的碳颗粒上,可以防止基于基于碳酸亚乙酯的电解质溶液对石墨结构的损坏。

1. 含有碳颗粒的碳材料,其中碳颗粒是具有石墨结构的碳颗粒,所述颗粒在其表面上具有从含有干燥油或衍生自干燥油的脂肪酸及酚树脂的组合物得到的碳涂层。
2. 根据权利要求 1 的碳材料,其中碳涂层包含其 (002) 碳层的平均层间距离 (d_{002}) 以 X-射线衍射测定结果计至少为 0.3395nm 的碳。
3. 根据权利要求 1 的碳材料,其中碳涂层包含含有元素硼的碳。
4. 根据权利要求 3 的碳材料,其中碳涂层包含其 (002) 碳层的平均层间距离 (d_{002}) 以 X-射线衍射测定结果计为 0.3395nm 或更小的碳。
5. 根据权利要求 4 的碳材料,其中 (002) 碳层的平均层间距离 (d_{002}) 为 0.3354 至 0.3370nm。
6. 根据权利要求 1 的碳材料,其中碳颗粒的比表面积为 $3\text{m}^2/\text{g}$ 或更小,长宽比为 6 或更小,堆积体积密度为至少 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 。
7. 根据权利要求 1 的碳材料,其中碳颗粒的平均粒径为 8 至 $30\ \mu\text{m}$ 。
8. 根据权利要求 1 的碳材料,其中碳颗粒基本不含其平均粒度为 $3\ \mu\text{m}$ 或更小的碳颗粒和 / 或其平均粒径为 $53\ \mu\text{m}$ 或更大的碳颗粒。
9. 电极糊,其包含权利要求 1 至 8 中的任何一项的碳材料和粘合剂。
10. 根据权利要求 9 的电极糊,其还包含基于碳颗粒的质量 0.1 至 20 质量%的气相生长碳纤维。
11. 电极,其包含权利要求 9 或 10 的电极糊。
12. 二次电池,其包含权利要求 11 的电极作为组件。
13. 根据权利要求 12 的二次电池,其中电池包含选自碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯和碳酸亚丙酯的非水性电解质溶剂和溶质。

碳材料、其制备方法和用途

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请是依据 35U. S. C. Section 111(a) 进行的申请, 其依据 35U. S. C. Section 119(e) (1) 要求按照 35U. S. C. Section 111(b) 的规定、于 2002 年 2 月 22 日提交的美国临时申请序列号 60/358, 375 以及于 2002 年 2 月 22 日提交的美国临时申请序列号 60/358, 376 的权利。

技术领域

[0003] 本发明涉及碳材料、其制备方法及其用途。更确切地说, 本发明涉及适宜用于二次电池的负极材料的碳材料、其制备方法、以及含有该碳材料的二次电池的负极与具有这样的负极的二次电池。

背景技术

[0004] 近年来, 随着小型便携式电子设备的发展, 对高能量密度的锂离子二次电池 (以下简称为“LIB”) 的需求日益迫切。在多数 LIB 中, 将石墨细粉末用作负极材料, 因为可以向石墨细粉末中插入锂离子。

[0005] 用于形成负极的常规石墨材料具有的放电容量的实用范围为 300 至 330mAh/g。然而, 已对这样的石墨材料进行改进, 近年来已开发了放电容量几乎等于 372mAh/g (即理论放电容量) 的石墨材料。

[0006] 当被定义为可逆插入的锂离子的量时, 放电容量在具有较高的石墨结晶度的石墨材料中较高。天然石墨与人造石墨相比具有优异的碳结晶度, 并且放电容量高的石墨材料可以从天然石墨以低成本形成。

[0007] 当将这样的石墨材料用于形成负极时, 电解质溶液必须从用作溶剂的碳酸亚乙酯 (ethylene carbonate, 以下简称为“EC”) 制得。EC 在首次充电过程中在石墨电极表面上形成被称作 SEI (固体电解质界面) 的涂层是已知的。当形成这样的涂层时, 可以防止石墨晶体在充电过程中的破裂。

[0008] EC 是用于制备有机电解质溶液 (以下可以将该溶剂称作“有机电解质溶剂”或“非水性电解质溶剂”) 的相对优异的有机溶剂。然而, 由于 EC 在室温下是固体形式, EC 的处理是困难的。另外, EC 的低温特性差。

[0009] 另一方面, 碳酸亚丙酯 (propylene carbonate, 以下简称为“PC”) 也是相对优异的有机电解质溶剂。由于 PC 在室温下是液体形式, PC 的处理相对容易。另外, PC 具有优异的低温特性。然而, PC 在首次充电过程中不能在石墨电极表面上形成 SEI。因此, 当负极从结晶度优异并且在其表面上具有暴露边缘的石墨材料 (如天然石墨) 时, 石墨晶体在充电过程中出现破裂, 致使所形成的电极难于被用作负极。

[0010] 石墨化的中间相微球也被认为是石墨材料。由于微球在其表面上没有暴露边缘, 可以将其在保持其性能的同时用于含 PC 的电解质溶液。然而, 微球的放电容量低, 并且微球的放电容量难于增至几乎等于理论放电容量的水平。

[0011] 为了解决这些问题,已经提出了多种方法。例如,日本专利第 2643035 号(美国专利第 5,344,726 号)、日本专利申请公开(kokai)第 4-370662 号(美国专利第 5,401,598 号)、日本专利第 3139790 号和日本专利申请公开(kokai)第 5-121066 号公开了通过用低结晶度的碳对石墨颗粒的表面进行涂层而得到的碳材料。由于该碳材料倾向于不引起电解质溶液的分解,当将该材料用作电极材料时,放电容量和初始效率得到了有效的提高。

[0012] 根据日本专利第 2643035 号(美国专利第 5,344,726 号)公开的方法,可以得到具有优异性能的相对均匀的碳材料,这是因为通过气相沉积在碳颗粒的表面上形成了碳涂层。然而,该方法有实际应用方面的问题,例如生产成本和大量生产。

[0013] 日本专利申请公开(kokai)第 4-370662 号(美国专利第 5,401,598 号)、日本专利第 3139790 号和日本专利申请公开(kokai)第 5-121066 号公开了利用液相碳化作用的方法。该技术从经济的观点来看是有利的。然而,当液相的有机化合物与石墨颗粒简单地混合、然后烧制时,趋于发生颗粒的熔化与聚集,因此需要附加的处理,例如颗粒的重新粉碎,即,需要复杂的方法。另外,例如重新粉碎的颗粒表面的涂层倾向于变得不足。

[0014] 日本专利第 2976299 号(EP 0861 804 A1)公开了其中将碳材料用煤基或石油基重质油(例如沥青或焦油)浸渍并将形成的碳材料用例如适宜的有机溶剂洗涤、然后进行烧制处理的方法。根据该方法,粉碎表面的暴露倾向于不发生。然而,该方法有安全性与处理方面的问题,因为大多数重质油(例如沥青)在室温下是固体形式,并且含有致癌性有机化合物。

[0015] 在上述出版物中有一些公开了热固性树脂的使用。然而,使用上述出版物中公开的热固性树脂时,不能在固化过程中有效地除去气体,并且发生冒泡,引起微孔的形成。因此,难于生产在实际应用中中用的碳材料。

[0016] 因此,存在着对电解质溶液有很少的限制的锂二次电池负极材料以及制备这样的负极材料的方法的需求,该方法在生产成本和大量生产方面是优异的并且提高了负极材料的可处理性与安全性。

[0017] 另一方面,当将石墨基材料用作负极活性材料时,单独使用负极活性物质导致所得到的负极的电导率不足。因此,在许多情况下,也使用产生导电性的试剂。产生导电性的试剂的具体例子包括炭黑、炉法炭黑和气相生长碳纤维。当使用其中具有在各个方向上延伸的枝状的气相生长碳纤维时,碳纤维与负极活性物质缠绕在一起,因此所形成的负极显示出提高了的电导率。此外,甚至当将大量电流施加到负极上时,也可以防止放电容量的降低,其原因在于可认为电流不仅流经负极活性物质与碳纤维之间的接触点,而且也流经气相生长碳纤维。

[0018] 当使用气相生长碳纤维时,必须通过某种适宜方法将碳纤维与负极活性物质相混合或捏合。通常已经将这些材料利用简单的干燥混合方法(日本专利申请公开(kokai)第 5-174820 号)或使用高剪切搅拌设备的混合方法(日本专利申请公开(kokai)第 10-162811 和 6-333559 号)混合在一起。然而,这样的混合方法并不令人满意,因为气相生长碳纤维形成聚集体并且不能分散在所形成的负极的各处。

[0019] 同时,已经提出了在负极材料的颗粒表面上形成气相生长碳纤维或碳纳米管的方法(日本专利申请公开(kokai)第 2001-196064 号)。然而,该方法需要复杂的过程,并且在大量生产时有经济性的问题。

[0020] 因此,迫切需要用于制备通过增加负极材料电导率而提高了大电流负荷耐用特性与循环特性的锂离子二次电池的负极材料,以及在生产成本与大量生产方面优异的制备负极材料的方法。

[0021] 发明概述

[0022] 本发明的第一个目的是提供锂二次电池的负极材料,它是利用相对简单的方法通过在碳材料的表面上形成具有优异的电解溶液不渗透性的碳涂层来得到的,并且对电解质溶液有很少的限制。

[0023] 本发明的第二个目的是提供粉末状碳材料以及制备这样的碳材料的方法,上述碳材料适宜作为制备锂离子二次电池的负极材料,并使人们能够在不将产生导电性的试剂加入到用作负极活性物质的碳材料中时、生产具有优异大电流负荷耐用特性与循环特性的锂离子二次电池。

[0024] 本发明人已发现,可以使用下列过程产生含有含碳粉末和粉末颗粒的牢固粘合涂层的负极材料,所述涂层从性质不同于粉末并且具有优异的不渗透性的不均匀碳来形成:将含有干燥油(例如桐油或亚麻籽油)或者衍生自干燥油的脂肪酸的酚树脂单体(用于形成涂层的碳原料的树脂单体)涂覆于用作基体(以下可以将粉末称作“基体”或“基体碳材料”)的非石墨化或石墨化含碳粉末的表面上;将酚树脂在加热下固化;并且,如果希望的话,可以将涂覆步骤、浸渍步骤和固化步骤进行多次,由此形成厚涂层,然后烧制(或石墨化)。

[0025] 在试图在用作负极材料的粉末状碳材料的颗粒表面上提供具有优异导电性的纤维状碳时,本发明人也已经发现,可以使用以下过程制备在其颗粒表面上含有碳纤维的粉末状碳材料:将对含碳物质具有粘着性的聚合物沉积到含碳颗粒的至少一部分表面上;将纤维状碳(例如气相生长碳纤维)加入所形成的粉末状碳材料并与之混合;然后将形成的混合物进行加热处理。

[0026] 已知通过热固性树脂(例如酚树脂或糠醇树脂)的碳化得到的玻璃态碳具有优异的电解溶液不渗透性。因此,这样的玻璃态碳适用于对显示出对电解质溶液的高反应性的碳材料表面进行涂层。另外,这样的玻璃态碳比例如沥青更易于处理。

[0027] 具体地讲,在其表面上包含纤维状碳的碳材料可按照如下方式制备。即,将聚合物(例如含有干燥油(例如桐油或亚麻籽油)或者衍生自干燥油的脂肪酸的酚树脂)沉积到用作基体的非石墨化或石墨化含碳粉末的颗粒表面上;将形成的含碳粉末与纤维状碳相混合;并对形成的混合物进行热处理(例如,在加热下固化或烧制或石墨化)。

[0028] 本发明提供了如下内容:

[0029] 1、包含具有石墨结构的碳颗粒和纤维状碳的碳材料,所述颗粒在其至少一部分表面上具有沉积到其上的含碳材料,其中含碳材料通过对含有聚合物的组合物进行热处理来得到。

[0030] 2、根据以上1中所述的碳材料,其中将纤维状碳通过含碳材料沉积到碳颗粒上,所述含碳材料通过对含有聚合物的组合物进行热处理得到。

[0031] 3、根据以上2中所述的碳材料,其中聚合物是至少一种选自酚树脂、聚乙烯醇树脂、呋喃树脂、纤维素树脂、聚苯乙烯树脂、聚酰亚胺树脂和环氧树脂的物质。

[0032] 4、根据以上2中所述的碳材料,其中含有聚合物的组合物是含有干燥油或由其衍

生的脂肪酸和酚树脂的组合物。

[0033] 5、根据以上 2 中所述的碳材料,其中具有石墨结构的碳颗粒和 / 或含碳材料含有硼。

[0034] 6、根据以上 2 中所述的碳材料,其中纤维状碳包含其 (002) 碳层的平均层间距离 (d_{002}) 以 X- 射线衍射测定结果计为 0.3395nm 或更小的碳。

[0035] 7、根据以上 2 中所述的碳材料,其中纤维状碳包含气相生长碳纤维,其每根单丝内部均具有中空结构,外径为 2 至 1,000nm 且长径比为 10 至 15,000。

[0036] 8、根据以上 7 中所述的碳材料,其中气相生长碳纤维是枝状的碳纤维。

[0037] 9、根据以上 7 或 8 中所述的碳材料,其中,碳材料以基于具有石墨结构的碳颗粒的质量 0.1 至 20 质量%的量含有气相生长碳纤维。

[0038] 10、根据以上 2 中所述的碳材料,其中具有石墨结构的碳颗粒的平均粒径为 5 至 70 μm 。

[0039] 11、根据以上 10 中所述的碳材料,其中具有石墨结构的碳颗粒基本不含平均粒度为 3 μm 或更小的碳颗粒和 / 或平均粒径为 85 μm 或更大的碳颗粒。

[0040] 12、根据以上 1 中所述的碳材料,其中碳材料包含具有石墨结构的碳颗粒和纤维状碳的混合物,所述颗粒在其至少一部分表面上具有沉积到其上的含碳材料,其中含碳材料通过对含有聚合物的组合物进行热处理来得到。

[0041] 13、根据以上 12 中所述的碳材料,其中碳颗粒包含包覆有含碳材料的碳颗粒,所述含碳材料是通过将具有石墨结构的碳颗粒用通过对含有聚合物的组合物进行热处理所得到的含碳材料包覆来得到的。

[0042] 14、根据以上 13 中所述的碳材料,其中含碳材料的涂层厚度为 1 至 10,000nm。

[0043] 15、根据以上 13 中所述的碳材料,其中含碳材料包含其 (002) 碳层的平均层间距离 (d_{002}) 以 X- 射线衍射测定结果计至少为 0.3395nm 的碳。

[0044] 16、根据以上 13 中所述的碳材料,其中含碳材料包含含有元素硼的碳。

[0045] 17、根据以上 16 中所述的碳材料,其中 (002) 碳层的平均层间距离 (d_{002}) 以 X- 射线衍射测定结果计为 0.3395nm 或更小。

[0046] 18、根据以上 17 中所述的碳材料,其中 (002) 碳层的平均层间距离 (d_{002}) 为 0.3354 至 0.3370nm。

[0047] 19、根据以上 13 中所述的碳材料,其中碳颗粒的比表面积为 $3\text{m}^2/\text{g}$ 或更小,长宽比为 6 或更小,堆积体积密度至少为 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0048] 20、根据以上 13 中所述的碳材料,其中碳颗粒的平均粒径为 8 至 30 μm 。

[0049] 21、根据以上 13 中所述的碳材料,其中碳颗粒基本不含平均粒度为 3 μm 或更小的碳颗粒和 / 或平均粒径为 53 μm 或更大的碳颗粒。

[0050] 22、制备碳材料的方法,该方法包括如下步骤:将含有聚合物的组合物沉积到含碳颗粒的至少一部分表面上;将含碳颗粒与纤维状碳相混合以通过含有聚合物的组合物将纤维状碳沉积到含碳颗粒上;然后将含碳颗粒在非氧化气氛中进行热处理。

[0051] 23、根据以上 22 中所述的制备碳材料的方法,其中聚合物含有对碳具有粘着性的聚合物。

[0052] 24、根据以上 22 中所述的制备碳材料的方法,其中聚合物是至少一种选自酚树

脂、聚乙烯醇树脂、呋喃树脂、纤维素树脂、聚苯乙烯树脂、聚酰亚胺树脂和环氧树脂的物质。

[0053] 25、根据以上 22 中所述的制备碳材料的方法,其中对含碳颗粒进行热处理的步骤在加入的硼化合物的存在下进行。

[0054] 26、根据以上 22 中所述的制备碳材料的方法,其中对含碳颗粒进行热处理的步骤是在 2,000℃或更高的温度下进行的烧制步骤。

[0055] 27、根据以上 22 中所述的制备碳材料的方法,其中含碳颗粒是石墨颗粒,其中纤维状碳包含其(002)碳层的平均层间距离(d_{002})以X-射线衍射测定结果计为0.3395nm或更小的碳,并且其中对含碳颗粒进行热处理的步骤在50至2,000℃的温度下进行。

[0056] 28、根据以上 22 中所述的制备碳材料的方法,其中纤维状碳包含气相生长碳纤维,其每根单丝内部均具有中空结构,外径为2至1,000nm且长径比为10至15,000。

[0057] 29、根据以上 28 中所述的制备碳材料的方法,其中气相生长碳纤维是枝状的碳纤维。

[0058] 30、根据以上 28 中所述的制备碳材料的方法,其中将气相生长碳纤维以基于含碳粉末的质量0.1至20质量%的量与含碳粉末相混合。

[0059] 31、制备碳材料的方法,该方法包括如下步骤:将含有干燥油或衍生自干燥油的脂肪酸和酚树脂的组合物沉积到含碳颗粒上;然后对含碳颗粒在非氧化气氛中进行热处理。

[0060] 32、根据以上 31 中所述的制备碳材料的方法,其中对含碳颗粒进行热处理的步骤在加入的硼化合物的存在下进行。

[0061] 33、根据以上 31 或 31 中所述的制备碳材料的方法,其中将含有干燥油或衍生自干燥油的脂肪酸及酚树脂的组合物沉积到含碳颗粒上、然后将沉积到含碳颗粒上的树脂固化的步骤重复1至20次,然后对固化后的树脂在非氧化气氛中进行热处理。

[0062] 34、根据以上 31 至 33 中任何一项所述的制备碳材料的方法,其中对含碳颗粒在非氧化气氛中进行热处理的步骤是在2,800℃或更高的温度下进行的烧制步骤。

[0063] 35、根据以上 31 至 33 中任何一项所述的制备碳材料的方法,其中含碳颗粒是石墨粉末,并且其中对含碳颗粒在非氧化气氛下进行热处理的步骤是在2,400℃或更高的温度下进行的烧制步骤。

[0064] 36、通过以上 31 至 35 中任何一项所述的方法得到的碳材料。

[0065] 37、含有碳颗粒的碳材料,其中碳颗粒是具有石墨结构的碳颗粒,所述颗粒在其表面上具有从含有干燥油或衍生自干燥油的脂肪酸和酚树脂的组合物得到的碳涂层。

[0066] 38、根据以上 36 或 37 中所述的碳材料,其中碳涂层包含其(002)碳层的平均层间距离(d_{002})以X-射线衍射测定结果计至少为0.3395nm的碳。

[0067] 39、根据以上 36 或 37 中所述的碳材料,其中碳涂层包含含有元素硼的碳。

[0068] 40、根据以上 39 中所述的碳材料,其中含碳层包含其(002)碳层的平均层间距离(d_{002})以X-射线衍射测定结果计为0.3395nm或更小的碳。

[0069] 41、根据以上 40 中所述的碳材料,其中(002)碳层的平均层间距离(d_{002})为0.3354至0.3370nm。

[0070] 42、根据以上 36 或 37 中所述的碳材料,其中碳颗粒的比表面积为 $3\text{m}^2/\text{g}$ 或更小,长宽比为6或更小,堆积体积密度至少为 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0071] 43、根据以上 36 或 37 中所述的碳材料,其中碳颗粒的平均粒径为 8 至 30 μm 。
[0072] 44、根据以上 36 或 37 中所述的碳材料,其中碳颗粒基本不含平均粒度为 3 μm 或更小的碳颗粒和 / 或平均粒径为 53 μm 或更大的碳颗粒。
[0073] 45、电极糊,其包含以上 1 至 21 中任何一项中所述的碳材料和粘合剂。
[0074] 46、电极糊,其包含以上 36 至 44 中任何一项中所述的碳材料和粘合剂。
[0075] 47、根据以上 46 中所述的电极糊,其还包含基于碳颗粒的质量 0.1 至 20 质量%的气相生长碳纤维。

[0076] 48、电极,其包含以上 45 中所述的电极糊。
[0077] 49、电极,其包含以上 46 或 47 中所述的电极糊。
[0078] 50、二次电池,其包含以上 48 中所述的电极作为组件。
[0079] 51、根据以上 50 中所述的二次电池,其中电池包含选自碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲基乙基酯和碳酸亚丙酯的非水性电解质溶剂和溶质。
[0080] 52、二次电池,其包含以上 49 中所述的电极作为组件。
[0081] 53、根据以上 52 中所述的二次电池,其中电池包含选自碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯和碳酸亚丙酯的非水性电解质溶剂和溶质。

[0082] 附图简述

[0083] 图 1 显示了实施例 7 中制备的碳材料的电子显微照片 (放大率 :5,000) ;

[0084] 并且

[0085] 图 2 是解释说明本发明的碳材料的制备的示意图。

[0086] 发明详述

[0087] 如图 2 所示,本发明的碳材料 1 含有碳颗粒 2 和纤维状碳 5,所述碳颗粒 2 包含在其至少一部分表面上沉积有含碳材料 4 的具有石墨结构的碳颗粒 3。碳颗粒 2 是通过将含有聚合物的组合物 7 沉积到含碳颗粒 6 的至少一部分表面上、然后将所形成的颗粒加热来得到的。将纤维状碳 5 通过含碳材料 4 沉积到具有石墨结构的碳颗粒 3 上,或者与碳颗粒 2 相混合。

[0088] 本发明的碳材料的优选实例包括其包含具有石墨结构的碳颗粒的碳材料,碳颗粒包覆有通过对与干燥油或衍生自干燥油的脂肪酸相混合的酚树脂进行热处理来得到的致密的碳材料,以及包含具有石墨结构的、通过含碳材料 (它是通过对含有聚合物的组合物进行热处理来得到的) 在其上沉积有纤维状碳的碳颗粒的碳材料。

[0089] 下面将详细地描述本发明。

[0090] (1) 含碳颗粒

[0091] 在本发明的碳材料的制备中所用的“含碳颗粒”是指具有石墨结构的碳颗粒或者通过热处理或类似处理变成具有石墨结构的碳颗粒的颗粒。“具有石墨结构的碳颗粒”是指其产生石墨结构的程度能够达到可用作二次电池的负极活性材料的程度的碳颗粒。例如,其 (002) 碳层的平均层间距离 (d_{002}) 以 X-射线衍射测定结果计为 0.3395nm 或更小、更优选 0.3354 至 0.3370nm 的碳颗粒。

[0092] 含碳颗粒的例子包括烧制的有机化合物、烧制的天然有机化合物、烧制的中间相碳微球 (mesocarbon microbead)、烧制的树脂、基于石油的焦炭、基于煤的焦炭、天然石墨和人造石墨。这些可单独使用或者两种或多种物质组合使用。

[0093] 本发明使用的含碳颗粒可以是例如块状、片状、球状或纤维状。

[0094] 至于含碳粉末的粒度分布,含碳粉末的粒度中值(D50)以利用基于激光衍射的粒度分布测量装置的测定结果计优选为约 0.1 至约 100 μm ,更优选 5 至 70 μm 。含碳粉末的颗粒分布优选使其基本不含粒度在 3 μm 或更小和 / 或 85 μm 或更大的范围内的颗粒。

[0095] 当含碳粉末的粒度小时,粉末的比表面积增加,伴随着充电 / 放电的副反应增多,导致充电 / 放电效率显著降低。相反地,当含碳粉末的粒度大时,颗粒之间形成的空间变大,因此堆积密度降低。另外,由于相邻颗粒之间的接触点数减少,电流通路的数目减少,导致大电流负荷耐用特性显著变坏。同时,因为必须将电极放置在有限的空间内,对负极的厚度也有限制。然而,当使用粒度大的含碳粉末时,所形成的负极可能不能满足对厚度的要求。在本文中,粉末是指“块状物质,该物质由许多固体颗粒构成,其处于组分固体颗粒中有适当的相互作用力的状态下”的状态。

[0096] 为了调整粒度,可以使用任何已知的方法,例如粉碎或分级。用于粉碎的装置的具体例子包括锤磨机、颌式破碎机和冲击研磨机。分级可以是风力分级或使用筛子的分级。用于风力分级的装置的例子包括涡轮式分级器和 turboplex。

[0097] 用作负极活性物质的粉末状碳材料需要具有较大的放电容量以及高充电 / 放电效率,这是通过在 2,000 $^{\circ}\text{C}$ 或更高的温度下加热所达到的。

[0098] 为了有效地加强放电容量以及高充电 / 放电效率,将加速石墨化的物质(例如硼)在热处理前加入到碳材料中以得到碳材料的高结晶度。

[0099] (2) 含有聚合物的组合物

[0100] 本发明所用的碳颗粒包含具有石墨结构、在其表面上沉积有通过对含有聚合物的组合物进行热处理得到的含碳材料的碳颗粒。含碳材料包含其性能不同于用作基体的碳颗粒的不均匀含碳颗粒。正如此处所用的,“不均匀含碳”的表述指其物理性质(例如透气性、渗透性、强度、粘着性、密度、结晶度和比表面积)不同于用作基体的含碳粉末的物理性质的含碳材料。即,不存在连续层形式的与基体物理性质相同的含碳材料。

[0101] 本发明中所用的聚合物优选对纤维状碳具有粘着性。当显示出粘着性的聚合物存在于碳颗粒与纤维状碳之间以使这些材料保持彼此接触而不引起分离时,这些材料通过利用共价键、范德华力或氢键的化学键合或者通过类似物质中含有的元素的扩散而达到的物理性粘合结合在一起。任何具有粘着性的聚合物均可用于本发明,只要当进行混合、搅拌、除去溶剂或热处理时,聚合物显示出对压缩、弯曲、剥落、冲击、拉伸或撕裂的抵抗力、从而使聚合物基本上不会引起纤维状碳的剥落和脱落即可。

[0102] 例如,聚合物是至少一种选自酚树脂、聚乙烯醇树脂、呋喃树脂、纤维素树脂、聚苯乙烯树脂、聚酰亚胺树脂和环氧树脂的物质。优选酚树脂和聚乙烯树脂。更优选酚树脂。

[0103] 在本发明中,含有干燥油或由此衍生的脂肪酸的酚树脂(其通过热处理形成致密的含碳材料)的使用是特别优选的。这是因为通过酚树脂与干燥油的不饱和键之间的化学反应得到的干燥油改性的酚树脂被认为是减少了分解并且防止热处理(或烧制)过程中的冒泡。除了碳-碳双键以外,干燥油还具有相当长的烷基和酯键,并且可以认为烷基和酯键与例如烧制过程中气体的有效去除有关。

[0104] 酚树脂是通过酚与醛之间的反应制得的。可使用的酚树脂的例子包括未改性的酚树脂(例如线型酚醛漆和可熔酚醛树脂)以及部分改性的酚树脂。如果希望的话,酚树脂

可含有橡胶（例如丁腈橡胶）。酚的例子包括苯酚、甲酚、二甲酚和具有 C₂₀ 或更小的烷基的烷基酚。

[0105] 含有干燥油或由其衍生的脂肪酸的酚树脂可通过下列方法制得：其中首先将酚和干燥油在强酸催化剂的存在下进行加成反应、随后将碱性催化剂加入到所形成的反应混合物中以使混合物呈碱性、然后进行福尔马林加成反应的方法；或者是其中将酚与福尔马林反应、然后将干燥油加入到所形成的反应混合物中的方法。

[0106] 干燥油的例子包括通常已知的油类例如桐油、亚麻籽油、脱水蓖麻油、豆油和罂粟油。可以使用衍生自这些干燥油的脂肪酸。当将干燥油（即，植物油）铺开以形成薄膜、然后静置于空气中时，干燥油干燥并在相对短的时间内凝固。

[0107] 干燥油或由其衍生的脂肪酸的加入量优选为基于 100 质量份酚树脂（例如通过苯酚与福尔马林的缩合得到的产物）5 至 50 质量份。当干燥油或由其衍生的脂肪酸的量超过 50 质量份时，所形成的聚合物的粘着性下降，由此降低了纤维状碳的密度。如果干燥油或由其衍生的脂肪酸的量小于 5 质量份，则不可能得到致密的含碳材料。

[0108] 在将上述聚合物沉积到含碳颗粒上的情况下，当将聚合物用例如丙酮、乙醇或甲苯的溶剂稀释、由此调整其粘度时，所形成的聚合物容易沉积到含碳颗粒上。

[0109] 仅需要将聚合物基本附着到含碳颗粒的其至少一部分、优选其全部表面上外表面上，而不论其是否均匀或非均匀地附着。

[0110] 聚合物在含碳颗粒的整个表面上的沉积，即，用聚合物对含碳颗粒进行涂层可以防止因含碳颗粒与电解质溶液接触而引起的含碳颗粒的石墨结构的破坏或电解质溶液的分解。为了实现这一点，必须防止其固化与烧制后涂层材料的破裂和剥落，并且必须防止电解质溶液与高活性的致密碳基体表面的直接接触。因此，涂层材料在材料的固化与烧制过程中的物理和化学行为是非常重要的因素。在固化与烧制过程中必须平稳地进行气体的去除，并且在除去气体后必须不留下气体通道或微孔。微孔的形成被认为与烧制过程中防止深度分解与冒泡的化学效应以及涂层材料的粘度有关。

[0111] 在本发明中，可以将可提供特别致密的含碳材料的、与干燥油或由其衍生的脂肪酸相混合的酚树脂用作适于涂层的聚合物。通过将其在涂层后固化（包括聚合）与烧制（石墨化），可以从聚合物形成由致密的含碳材料构成的碳涂层。

[0112] 干燥油或由其衍生的脂肪酸的加入量适宜为基于 100 质量份酚树脂（例如通过苯酚与福尔马林缩合得到的产物）5 至 50 质量份。当干燥油或由其衍生的脂肪酸的量超过 50 质量份时，涂层材料的碳化程度下降，由此降低了所形成的碳涂层的密度。如果干燥油或由其衍生的脂肪酸的量小于 5 质量份，则不可能得到致密的含碳材料。

[0113] 沉积可以在大气压力、增加了的压力或减小了的压力下进行。优选在减小了的压力下进行沉积，因为含碳粉末与聚合物之间的亲合力得到了提高。

[0114] 酚树脂的加入量优选为 2 至 30 质量%，更优选 4 至 25 质量%，非常更加优选 6 至 18 质量%。

[0115] (3) 纤维状碳

[0116] 在本发明中，使用纤维状碳以增加用作负极活性材料的碳材料的电导率。仅需要将纤维状碳包含于用作负极活性材料的碳材料中。然而，优选将纤维状碳沉积到碳颗粒的表面上。

[0117] 本发明所用的纤维状碳优选电导率优异并且结晶度（石墨化的程度）高的纤维状碳。当从本发明的碳材料形成负极并且将形成的电极引入锂离子二次电池中时，优选待使用的碳纤维的晶体生长方向平行于纤维的每一根单丝的轴并且纤维单丝具有分支（分支形式）在整个负极中以得到瞬时的电流流动。

[0118] 当将纤维状碳沉积到含碳颗粒的表面上时，通过单丝之间的连接与缠绕形成的微小空间或通道使电解质溶液的渗透更加容易，并且在含碳颗粒中形成网状结构，由此增加了所形成的碳材料的电导率。

[0119] 可使用的纤维状碳的例子包括基于沥青的碳纤维和气相生长碳纤维。适宜使用的是含有沿着纤维的每一根纤维单丝的轴生长的碳晶体的气相生长碳纤维，其中每一纤维单丝均具有分支。

[0120] 气相生长碳纤维可通过将气化的有机化合物与用作催化剂的过渡金属（例如铁）一起进料至高温气氛中来制备。

[0121] 待使用的气相生长碳纤维可以是制备形式的碳纤维、已经在例如 800 至 1,500℃ 下进行热处理的碳纤维或已经在例如 2,000 至 3,000℃ 下进行石墨化的碳纤维。然而，更优选制备形式的碳纤维或已经在约 1,500℃ 下进行热处理的碳纤维。

[0122] 本发明所用的气相生长碳纤维优选是分支的碳纤维。更优选每一纤维单丝均具有中空结构，其中空心空间延伸至整根单丝，包括其分支部分。由于这一结构，单丝的形成护套的碳层是连续层。正如此处所使用的，术语“中空结构”是指多层碳层形成护套的结构。中空圆柱形结构包括形成护套的碳层形成不完全的护套的结构、碳层部分断裂的结构以及将两个碳层被层压形成一个碳层的结构。护套的横截面不一定是圆形，可以是椭圆形或多边形。对碳晶体层的平均层间距离 (d_{002}) 没有特殊限制。以 X-射线衍射测定结果计，碳层的层间距离 (d_{002}) 优选为 0.3395nm 或更小，更优选 0.338nm 或更小。碳晶体层在 C 轴方向上的厚度 (L_c) 为 40nm 或更小。

[0123] 本发明所用的气相生长碳纤维的每一根单丝的外径为 2 至 1,000nm，单丝的长径比为 10 至 15,000。优选纤维单丝的外径为 50 至 500nm，长度为 1 至 100 μm （即长宽比为 2 至 2,000）；或外径为 2 至 50nm，长度为 0.5 至 50 μm （即长宽比为 10 至 25,000）。

[0124] 在已制得碳纤维之后，当将气相生长碳纤维在 2,000℃ 或更高的温度下进行热处理时，碳纤维的结晶度进一步提高，由此增加碳材料的电导率。在这种情况下，有效的措施是在热处理前将能促进石墨化的硼加入到碳纤维中。

[0125] 从生产成本的角度来看，在粉末状碳材料的制备过程中将热处理进行两次或多次是不利的。因此，将已经被粉碎和分级的粉末状碳原料与非石墨化的气相生长碳纤维用聚合物结合在一起，然后将形成的产物在 2,000℃ 或更高的温度下加热以生成本发明的碳材料。

[0126] (4) 沉积处理

[0127] 在本发明中，将上述的用作基体的含碳粉末与上述的含有聚合物的组合物相混合，然后对所形成的混合物进行搅拌。对搅拌方法没有特别限制，可以使用例如螺条混合器、螺杆捏合机、Spartan Ryuzer、Lodige 混合器、行星式混合器或通用混合器的搅拌装置。

[0128] 当将纤维状碳沉积到含碳颗粒上时，将在其上已经沉积了聚合物的含碳颗粒与纤维状碳相混合并进行搅拌。只要能达到将聚合物沉积到含碳颗粒的至少一部分表面上并且

将纤维状碳与含碳颗粒相粘合的状态,就可以将含碳颗粒、含有聚合物的组合物和纤维状碳混合在一起。待沉积的纤维状碳(例如气相生长碳纤维)的加入量是 0.1 至 20 质量%,优选 1 至 15 质量%,更优选 2 至 10 质量%。

[0129] 根据例如含碳粉末和聚合物的成分和粘度适当地选择搅拌温度和搅拌时间。搅拌温度通常是约 0°C 至约 50°C,优选约 10°C 至约 30°C。当将酚树脂用作聚合物时,搅拌温度必须是酚树脂的固化(聚合)不会深度进行的温度。

[0130] 搅拌可以在大气压力、增加了的压力或减小了的压力下进行。优选在较小了的压力下进行搅拌,因为这样可以提高基体与聚合物之间的亲合力。

[0131] 为了在混合温度下将上述混合物的粘度降至 500Pa·s 或更小,调整混合时间,并将组合物用溶剂稀释。可以使用任何溶剂,只要溶剂与聚合物和纤维状碳显示出良好的亲合力即可。溶剂的例子包括醇、酮、芳香烃和酯。其优选的例子包括甲醇、乙醇、丁醇、丙酮、甲乙酮、甲苯、乙酸乙酯和乙酸丁酯。

[0132] (5) 溶剂的去除以及固化

[0133] 搅拌完成后,优选除去一部分或全部溶剂。溶剂的去除可以通过已知方法(例如热气干燥或真空干燥)进行。

[0134] 干燥温度随着例如所用的溶剂的沸点和蒸气压而进行变化。具体地讲,干燥温度为至少 50°C,优选 100°C 至 1,000°C,更优选 150°C 至 500°C。

[0135] 当将酚树脂用作聚合物时,优选干燥温度低于酚树脂的固化(聚合)深度进行的温度。具体地讲,干燥温度为 100°C 或更低,优选 80°C 或更低。

[0136] 将溶剂通过蒸发去除之后,将沉积到基体表面上的酚树脂在加热下固化。加热在酚树脂的固化深度进行的温度、即 100°C 或更高、优选 150°C 或更高的温度下进行。

[0137] 任何类型的已知加热装置均可用于加热和固化酚树脂。但是,从生产率的角度来看,在生产过程中优选使用例如能够连续处理的带式连续加热炉或回转炉。

[0138] 在本发明中即使使用可形成致密涂层(例如,气体渗透速率为 10^{-6} cm²/秒或更小的涂层)的酚树脂,在得到的层中也可能形成加热过程中气体产生所引起的微孔,而且由于不均匀涂覆和浸渍,基体的表面可能部分暴露,尽管该问题出现的频率与使用常规酚树脂的情况相比较低。在这种情况下,在基体未充分地涂层覆盖的位置发生电解质溶液的分解,导致性能降低。

[0139] 通过进行多次包括搅拌、干燥和固化的过程可以避免这样的问题。为了提高碳涂层与基体之间的亲合力、为了使涂层的厚度均匀、为了增加层的厚度,可以将包括涂覆和浸渍的涂层过程进行多次。将包括涂覆和浸渍的涂层过程至少进行两次,优选至少进行四次,更优选至少进行六次。然而,从生产成本和性能的角度来看,涂层处理进行超过 20 次是不适宜的。在将涂层过程进行多次的情况下,所得到的涂层的至少一部分形成层状结构,导致例如耐用性的增加。

[0140] 当包括搅拌、干燥、固化与烧制的过程被重复进行时,可以得到令人满意的效果。然而,当烧制步骤的重复次数增加时,生产成本可能增至不可接受的水平。

[0141] 应该注意到,当在随后的热处理中存在具有增加结晶度的功能的物质(例如硼)时,仅通过进行一次涂层过程就可得到通过进行多次涂层过程所得到的良好循环特性。这被认为归因于如下机理:碳涂层表面上的碳原子与硼原子反应,并且硼原子迁移至表面上

的碳的晶格缺陷,以增加碳的结晶度从而具有石墨结构,同时充满缺陷,并且产生防止电解质溶液分解的化学结构。

[0142] 在搅拌过程中加入的酚树脂的量(以还原至树脂固体的形式,按照基体的全部质量计)可以根据例如涂覆步骤的重复次数以及所需的涂层厚度来确定。然而,当酚树脂的量极少时,不能得到预期的性能,而当酚树脂的量极大时,在固化后树脂会发生大量聚集。

[0143] 酚树脂的量优选为 2 至 30 质量%,更优选 4 至 25 质量%,更加优选 6 至 18 质量%。

[0144] 热处理后,含碳材料的覆盖层的厚度优选为 1 至 10,000nm,更优选 2 至 1,000nm,仍更优选 10 至 500nm。

[0145] (6) 热处理条件

[0146] 为了增加因例如锂离子的插入而引起的充电/放电容量,认为需要提高碳材料的结晶度。由于碳的结晶度的提高通常与热滞后中的最高温度(即,最高的热处理温度)相一致,为了提高电池的性能,热处理优选在较高的温度下进行。热处理温度优选至少为 2,000°C,更优选至少为 2,500°C,更加优选至少为 2,800°C,甚至更优选至少为 3,000°C。

[0147] 优选将碳材料在热滞后中的最高温度下加热较长的时间。然而,由于待加热的碳材料是非常小的颗粒的形式,所以当热传导到达每个颗粒的中心时,碳材料基本上具有足够的性能。从生产成本的观点来看,优选将碳材料加热较短的时间。当将平均粒度约为 20 μm 的含碳粉末加热时,粉末中心的温度达到最大温度后,将粉末在最高温度下维持至少 5 分钟,优选至少 10 分钟,更优选至少 30 分钟。

[0148] 当将含有聚合物的组合物沉积到碳结晶度高的含碳粉末(基体)(例如已进行热处理的天然石墨或人造石墨)上时,在组合物沉积之后,组合物(即,沉积材料)本身需要进行一定程度的热处理。在这种情况下,不必要将基体的中心加热至最大温度,只要涂层与碳材料表面的粘合以及涂层的强度基本上达到实用的水平即可。更确切地说,热处理在 50 至 2,000°C、优选 80 至 1,500°C、更优选 100 至 1,200°C 下进行。

[0149] 当使用碳结晶度低的基体时,热处理在 2,000°C 或更高、优选 2,400°C 或更高、更优选 2,700°C 或更高,更加优选 2,900°C 或更高的温度下进行,从而提高基体的碳结晶度。

[0150] 在热处理后,涂层的(002)碳层的平均层间距离(d_{002})以通过 X-射线衍射测定的结果计至少为 0.3395nm。然而,通过加入具有促进石墨化功能的物质(例如硼)可以将涂层的平均层间距离变成 0.3395nm 或更小、更优选 0.3354 至 0.3370nm。

[0151] 在将基体用已知的加热装置进行热处理的情况下,当温度增加速率在装置中的最大温度增加速率与最小温度增加速率的范围内时,基体的性能不会受到相当大的影响。然而,由于基体是粉末形式的并且不会发生例如在模制材料中会出现的裂缝之类的问题,从生产成本的观点来看,也优选高温增加速率。将基体从室温加热至最大温度所用的时间优选为 12 小时或更少,更优选 6 小时或更少,更加优选 2 小时或更少。

[0152] 可以使用任何已知的热处理装置、例如 Acheson 加热炉或直流电加热炉。这样的装置从生产成本的观点来看是有利的。然而,优选使用其结构使加热炉的内部充满例如氮气或氦气之类的加热炉,因为含碳粉末的阻力(resistance)在氮气的存在下可能降低,并且碳材料的强度通过氧的氧化作用而下降。这样的加热炉的优选例子包括其内部能够抽空并且能够进行气体置换的间歇式加热炉、其中利用管式炉调整内部气氛的间歇式加热炉,以及连续式加热炉。

[0153] 为了加强碳材料的结晶度,如果需要的话,可以使用任何已知的石墨化催化剂(例如硼、铍、铝或硅)。

[0154] 在石墨网状晶体结构中,碳原子被硼原子取代。当发生这样的取代时,认为出现了晶体结构的重组(restructuring);即,碳-碳键断裂,然后重新组成。因此,当对结晶度相对差的石墨颗粒进行这样的重组时,所形成的颗粒可能具有较高的结晶度。表述“碳涂层含有硼(元素硼)”是指其中加入的硼的一部分形成固溶体并且存在于碳层表面或六边形网状结构的碳原子层之间的情况;或者是指其中的碳原子被硼原子部分取代的情况。

[0155] 对于可使用的硼化合物没有特别限制,只要硼化合物通过加热产生硼即可。可使用的硼化合物的例子包括硼、碳化硼、氧化硼和有机硼氧化物。硼化合物可以是固体、液体或气体的形式。具体的例子包括元素硼、硼酸(H_3BO_3)、硼酸盐、氧化硼(B_2O_3)、碳化硼(B_4C)和BN。

[0156] 对于待加入的硼化合物的量没有特别限制,该加入量这取决于化合物的化学性质和物理性质。例如,当使用碳化硼(B_4C)时,优选将其以0.05至10质量%、更优选0.1至5质量%的量加入到待加热的含碳粉末中。

[0157] 当含碳粉末的粒度在热处理前调整时,热处理后就不必调整碳材料的粒度。然而,当碳材料已进行熔化或聚集时,可以将该材料粉碎至某一程度,然后进行空气分级。因为操作简单,分级优选使用筛孔通过筛分进行。

[0158] 热处理后碳颗粒的平均粒度优选5至70 μm ,更优选8至30 μm ,仍更优选10至25 μm 。平均粒度通过激光衍射-散射法测定。当平均粒度小于5 μm 时,长宽比趋于变大并且比表面积趋于变大。例如,当制备电池的电极时,一般将碳材料与粘合剂相混合以形成糊状物,并将形成的糊状物施于电极上。当碳材料的平均粒度小于5 μm 时,碳材料含有大量其粒度小于5 μm 的细微颗粒。因此,糊状物的粘度增加并且糊状物的适用性下降。

[0159] 当碳材料含有其平均粒度为85 μm 或更大的大颗粒时,在所形成的电极的表面上形成大量的不规则物,由此在将要用于电池的分离器(separator)上产生划痕。当碳材料基本不含其粒度在3 μm 或更小至85 μm 或更大的范围内的颗粒时;即,当碳材料以5质量%或更小的量含有这样的颗粒时,所述材料的平均粒度为8至30 μm 。优选碳材料基本不含其平均尺寸在3 μm 或更小至53 μm 或更大的范围内的颗粒;即,当碳材料以5质量%或更小的量含有这样的颗粒时,所述材料的平均粒度为10至25 μm 。

[0160] (7) 二次电池的制备

[0161] 可以使用任何已知的方法由本发明的碳材料制备锂二次电池。

[0162] 锂电池电极优选由比表面积小的碳材料形成。本发明的碳材料的比表面积以按照通过BET法测定的结果计为 $3m^2/g$ 或更小。当比表面积超过 $3m^2/g$ 时,碳材料的表面活性增加,电池的库仑效率因例如电解质溶液的分解而降低。为了增加电池的容量,必须增加碳材料的堆积密度。为了增加堆积密度,优选碳材料事实上是球形的。当将碳材料的每个颗粒的形状用长宽比(即长轴的长度/短轴的长度)表示时,长宽比为6或更小,优选5或更小。长宽比可通过例如碳材料的显微照片来得到。除此之外,长宽比可通过如下过程进行计算:通过激光衍射-散射法测定碳材料的平均粒度(A);通过电子检测法(Coulter颗粒计数器方法)测定碳材料的平均粒度(B);将碳材料的每个颗粒看作是圆盘,圆盘的底径(bottom diameter)用(A)表示;圆盘的体积(C)按以下公式计算: $C = 4/3 \times (B/2)^3 \pi$;圆盘的厚度

(T) 按以下公式计算： $T = C / (A/2)^2 \pi$ ；长宽比按 A/T 计算。

[0163] 当从具有良好的可填充性以及高堆积密度的碳材料形成锂电池的电极时，电极的放电容量高。本发明的碳材料的堆积体积密度至少为 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ ，优选至少 $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ 。堆积体积密度通过如下过程测定：将预定质量的碳材料（6.0g）放置在大小为 $15\text{mm}\phi$ 的测量池内；将测量池置于轻叩装置内；将测量池在下列条件下自由下落 400 次：下落高度：46mm、轻叩速率：2 秒 / 次；在完成 400 次重复自由下落后测定碳材料的体积；然后用以上测定的质量和体积计算碳材料的堆积密度。

[0164] 本发明的电极糊和电极的制备方法没有特别限制，并且可以使用其已知的制备方法。电极的制备方法适宜按照如下进行：将碳材料、有机粘合剂及其所用溶剂捏合，优选与产生导电性的试剂（导电性物质）一起相捏合，以形成糊状混合物，然后将形成的电极涂覆（通过例如喷涂、旋涂、刮涂、静电喷涂、丝网印刷或涂层）到导电性物质上。在这些涂覆方法中，优选旋涂、刮涂、丝网印刷和涂层。

[0165] 对粘合剂没有特别限制，只要它与本发明的碳材料相容即可。可使用的粘合剂的例子包括已知的粘合剂，例如基于氟的聚合物（例如聚偏 1,1-二氟乙烯和聚四氟乙烯）和橡胶（例如，SBR（苯乙烯-丁二烯橡胶））。

[0166] 任何适用于待使用的粘合剂的已知溶剂均可使用，只要其与于本发明的碳材料相容即可。当将基于氟的聚合物用作粘合剂时，使用例如甲苯或 N-甲基吡咯烷酮为溶剂。当将 SBR 用作粘合剂时，例如将水用作溶剂。

[0167] 待使用的粘合剂的量基于 100 质量份负极碳材料计优选 1 至 30 质量份，更优选约 3 至约 20 质量份。

[0168] 负极材料与粘合剂的捏合可以用任何已知的装置（例如螺条混合器、螺杆捏合机、Spartan Ryuzer、Lodige 混合器、行星式混合器或通用混合器）进行。

[0169] 本发明的碳材料可以通过与纤维状碳相混合可以产生更大的电导率。纤维状碳可以使用以上所述的那些，其混合的量基于碳颗粒的质量优选为 0.1 至 20 质量%。

[0170] 除了以上列出的用于本发明的电极糊的成分以外，还可使用其它成分，只要其不损害本发明的目的即可。例如，加入多种无机细微颗粒可以改善粘度控制 / 溶剂维持 / 热稳定性，由此提高电池的耐用性、安全性和可靠性。在某些情况下，相反地，离子的迁移率和导电率可能因无机细微颗粒与电解质盐和聚合物之间的相互作用而增加。

[0171] 待使用的无机细微颗粒优选选自不导电并且电化学稳定的物质。更优选无机细微颗粒是可传导离子的。优选的无机细微颗粒的具体例子包括可传导离子的或不导电的陶瓷，例如 α -、 β - 和 γ -氧化铝和二氧化硅。

[0172] 为了提高利用复合电解质的电解质溶液的保留以及固体系统情况下的复合电解质的强度，无机细微颗粒优选具有通过原始颗粒的聚集而形成的二次颗粒结构的物质。具有这样的结构的无机细微颗粒的具体例子包括二氧化硅超细颗粒（例如 aerosil (Nippon Aerosil Co., Ltd.)）和氧化铝超细颗粒。考虑到稳定性和复合效率，更优选氧化铝超细颗粒。无机细微颗粒的比表面积优选尽可能大，并且优选按照 BET 法为至少 $5\text{m}^2/\text{g}$ ，更优选至少 $50\text{m}^2/\text{g}$ 。以平均颗粒直径计的该无机细微颗粒的粒度优选为 0.01 至 $100\mu\text{m}$ ，更优选 0.01 至 $20\mu\text{m}$ 。如果无机细微颗粒的加入量太大，将会发生例如电阻增加、粘度增加、电极的强度减小之类的问题。因此，无机细微颗粒的加入量优选为约 30 质量%或更少，更优选约 0.1

至约 20 质量%。

[0173] 可使用的导电性物质（集电体）的例子包括例如铜、铝、不锈钢、镍及其合金的已知材料。

[0174] 任何已知的分离器均可使用。任选地置于电极之间的分离器仅需要是可以渗透离子的微孔分离器。可使用的微孔分离器的例子优选地包括微孔聚乙烯膜、微孔聚丙烯膜、聚乙烯或聚丙烯制无纺布物、玻璃纤维混合无纺布物和玻璃无光过滤器 (glass matte filter)。特别优选聚乙烯和聚丙烯制无纺布物。

[0175] 在本发明的锂二次电池中，电解质溶液可以是已知的有机电解质溶液，电解质可以是已知的无机固体电解质或聚合物固体电解质。从导电性的观点来看，优选有机电解质溶液。

[0176] 用于制备有机电解质溶液的有机溶剂的优选例子包括醚（例如二乙醚、二丁醚、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚、二乙二醇二甲醚和乙二醇苯醚）、酰胺（例如甲酰胺、N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N-乙基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、N-甲基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-乙基乙酰胺、N,N-二乙基乙酰胺、N,N-二甲基丙酰胺和六甲基磷酰基酰胺）、含硫化合物（例如二甲基亚砜和环丁砜）、二烷基酮（例如甲基乙基酮和甲基异丁基酮）、环醚（例如环氧乙烷、环氧丙烷、四氢呋喃、2-甲氧基四氢呋喃、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、1,2-二丁氧基乙烷和 1,3-二氧戊环）、碳酸酯（例如碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯）、 γ -丁内酯、N-甲基吡咯烷酮、乙睛和硝基甲烷。更优选的例子包括酯（例如碳酸亚乙酯、碳酸亚丁酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙烯酯、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯和 γ -辛内酯）、醚（例如二氧戊环、二乙醚和二乙氧基乙烷）、二甲基亚砜、乙睛和四氢呋喃。特别地，优选使用基于碳酸酯的非水性溶剂，例如碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯。这些溶剂可单独使用或者两种或多种物质组合使用。

[0177] 将锂盐用作可溶于上述溶剂的溶质（电解质）。通常已知的锂盐的例子包括 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 和 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 。

[0178] 聚合物固体电解质的例子包括聚环氧乙烷衍生物以及含有衍生物的聚合物、聚环氧丙烷衍生物以及含有衍生物的聚合物、磷酸酯聚合物和聚碳酸酯衍生物以及含有衍生物的聚合物。

[0179] 在含有本发明的负极材料的锂二次电池中，当将含锂的过渡金属氧化物（化学式： Li_xMO_2 ，其中 M 代表至少一种选自 Co、Ni、Mn 和 Fe 的过渡金属；并且 X 在下列范围内： $0 \leq X \leq 1.2$ ）用作正极活性物质时，所得到的锂二次电池具有优异的安全性和高效充电/放电特性。正极活性物质尤其优选 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 以及通过用其它元素（例如过渡金属）部分取代以上化合物的 Co 原子、Ni 原子和 Mn 原子所得到的化合物。

[0180] 对于制备电池所需的元件（除了上述元件以外）没有特别限制。

[0181] 实施本发明的最佳方式

[0182] 下面将通过实施例更详细地描述本发明，不应该将实施例解释为对本发明的限制。

[0183] 制备涂层用的酚树脂的方法

[0184] 将用桐油部分改性的酚树脂用作涂层材料。将桐油（100 质量份）、苯酚（150 质

量份)和壬基酚(150质量份)混合在一起,然后将形成的混合物保持在50℃下。将硫酸(0.5质量份)加入到混合物中并将形成的混合物搅拌、逐渐加热,然后在120℃下保持1小时,由此使桐油与酚之间的加成反应进行。随后,将所形成的反应混合物的温度降至60℃或更低,并且将六亚甲基四胺(6质量份)和37质量%福尔马林(100质量份)加入到混合物中。使形成的混合物在90℃下进行反应约2小时,然后将形成的反应混合物在真空下脱水。然后将形成的混合物用甲醇(100质量份)和丙酮(100质量份)稀释,由此得到其粘度为20mPa·s(在20℃下)的漆。以下将该漆称作“漆A”

[0185] 通过X-射线衍射测定平均层间距离(d_{002})的方法

[0186] 将原料漆A在热台上于150℃下加热以蒸发溶剂。然后将干燥后的漆从热台上刮下并用球磨机粉碎4小时,然后在热台上于300℃下再次加热以充分进行固化。随后将如此固化的漆粉末置于石墨坩埚内并于2,900℃下进行石墨化。对于加入硼的漆粉末,在该阶段加入 B_4C (4质量%)并于2,900℃下进行石墨化。石墨化后,按照The Carbon Society of Japan,117Committee规定的JSPS(Japan Society for the Promotion of Science)方法(Carbon,第36号,第25-34页(1963))进行石墨化产物的XRD(X-射线衍射)测定,然后从XRD测定的结果计算出(002)碳层的平均层间距离(d_{002})。

[0187] 电池评价方法

[0188] (1) 糊的制备

[0189] 将KF聚合物L1320(含有聚偏1,1-二氟乙烯树脂(PVDF)(12质量%)的N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液产品,Kureha Chemical Industry Co.,Ltd.出品)(0.1质量份)加入到碳原料(1质量份)中,然后将形成的混合物用行星式混合器捏合,由此制得纯试剂(neat agent)。

[0190] (2) 电极的形成

[0191] 将NMP加入到纯试剂中以调整试剂的粘度。将形成的混合物用刮刀涂覆到高纯度的铜箔(1)上,从而得到实施例1至6以及对比例1至9中的140 μ m的厚度,或者实施例7至9以及对比例10至13中的250 μ m的厚度。在实施例1至6以及对比例1至9中,将形成的产物在120℃下在真空中干燥2小时,在实施例7至9以及对比例10至13中,将形成的产物在120℃下在真空中干燥1小时,然后进行穿孔,由此形成尺寸为18mm Φ 的电极。将如此形成的电极插入高速钢制成的压板之间,然后进行压制,压制中将 1×10^3 至 10×10^3 kg/cm²(120 μ m厚)的压力(在实施例7至9以及对比例10至13中)或者将 1×10^3 至 3×10^3 kg/cm²(120 μ m厚)的压力(在实施例7至9以及对比例10至13中)施加到电极上。

[0192] 然后,将形成的电极在真空干燥装置中于120℃下干燥12小时,然后用于评价过程中。

[0193] (3) 电池的制备

[0194] 三电极电池制备如下。下述过程在露点为-80℃或更低的干燥氩气氛中进行。

[0195] 在具有螺帽的聚丙烯制成的电池(内径:约18mm)内,将分离器(聚丙烯制成的微孔膜(Celgard 2400))夹在以上(2)中形成的具有铜箔的碳电极(正极)与金属锂箔(负极)之间,由此形成层状结构。随后在负极上形成分离器(聚丙烯制成的微孔膜(Celgard 2400)),然后在分离器上形成用作参比电极的金属锂箔。然后,将电解质溶液加入到电池

中,并且将形成的电池用于测试。

[0196] (4) 电解质溶液

[0197] 将以下描述的四类电解质溶剂用于制备电解质溶液。

[0198] • EC 1 :EC(碳酸亚乙酯)(8 质量份)和 DEC(碳酸二乙酯)(12 质量份)的混合物。

[0199] • EC 2 :EC(碳酸亚乙酯)(19 质量份)和 DEC(碳酸二乙酯)(31 质量份)的混合物。

[0200] • PC 1 :(PC 浓度 :约 30%) :PC(2 质量份)、EC(2 质量份)和 DEC(3 质量份)的混合物。

[0201] • PC 2 :(PC 浓度 :约 10%) :PC(1 质量份)、EC(4 质量份)和 DEC(4 质量份)的混合物。

[0202] 将用作电解质的 LiPF_6 (1mol/升)溶于上述溶剂中的每一种,由此制备电解质溶液。

[0203] (5) 充电 / 放电试验

[0204] 恒电流充电 / 放电试验在电流密度为 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ (相当于 0.1C)的条件下进行。

[0205] 在 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 下进行恒电流(CC)充电(即,锂离子插入碳内),同时电压从静止电位增至 0.002V。随后,在 0.002V 下进行恒电压(CV)充电,当电流值降至 $25.4\mu\text{A}$ 时停止充电。

[0206] CC 放电(即,从碳中释放锂离子)在 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ (相当于 0.1C)下进行,并且在电压为 1.5V 的条件下切断。

[0207] 实施例 1

[0208] 将乙醇(12.6 质量份)加入到漆 A(5.4 质量份,以还原至树脂固体的形式计)中,将形成的混合物搅拌,由此将漆 A 完全溶于乙醇。将块状天然石墨($d_{002} = 0.3359\text{nm}$, $D50 = 20\mu\text{m}$)(20 质量份)加入到形成的溶液中,然后将所形成的混合物用行星式混合器搅拌 30 分钟。将形成的混合物在真空干燥装置中于 80°C 下干燥 2 小时,由此除去乙醇。随后将所干燥的粉末放置在热台上,在 30 分钟内将粉末从室温加热至 150°C ,然后将形成的粉末在 150°C 下保持 3 小时,由此将漆固化。将形成的粉末用 Henschel 混合器粉碎 30 秒。

[0209] 将所粉碎的粉末置于石墨坩埚内,然后将坩埚置于石墨加热炉内。将加热炉的内部抽空,然后充满氩。随后将加热炉在氩气流下加热。将加热炉的温度在 $2,900^\circ\text{C}$ 下维持 10 分钟,然后将加热炉冷却至室温。然后将形成的石墨粉末用 $45\text{-}\mu\text{m}$ 的筛孔进行振动筛分,并将所筛选的产物用作负极材料样品。碳材料中的含碳材料(涂层碳)的 d_{002} 为至少 0.3395nm 。将 EC 1 电解质溶液用于电池评价。

[0210] 实施例 2

[0211] 将实施例 1 的样品用 PC 1 电解质溶液进行评价。

[0212] 实施例 3

[0213] 第一涂层

[0214] 将乙醇(12.6 质量份)加入到漆 A(5.4 质量份,以还原至树脂固体的形式计)中,然后将形成的混合物搅拌,由此将漆完全溶于乙醇。将块状天然石墨($d_{002} = 0.3359\text{nm}$, $D50 = 20\mu\text{m}$)(20 质量份)加入到形成的溶液中,然后将所形成的混合物用行星式混合器搅拌

30 分钟。将形成的混合物在真空干燥装置中于 80℃ 下干燥 2 小时,由此除去乙醇。随后将所干燥的粉末放置在热台上,在 30 分钟内将粉末从室温加热至 150℃,然后将形成的粉末在 150℃ 下保持 3 小时,由此将漆固化。将形成的粉末用 Henschel 混合器粉碎 30 秒。

[0215] 第二涂层

[0216] 将乙醇(12.6 质量份)加入到漆 A(5.4 质量份,以还原至树脂固体的形式计)中并将形成的混合物搅拌。向形成的混合物中加入以上所粉碎的粉末(25.4 质量份;即,基体(20 质量份)+固化后的漆 A(5.4 质量份)),然后将所形成的混合物用行星式混合器搅拌 30 分钟。将形成的混合物在真空干燥装置中于 80℃ 下干燥 2 小时,由此除去乙醇。随后将所干燥的粉末放置在热台上,在 30 分钟内将粉末从室温加热至 150℃,然后将形成的粉末在 150℃ 下保持 3 小时,由此将漆固化。将固化的粉末用 Henschel 混合器粉碎 30 秒。

[0217] 重复上述过程,由此进行第三、第四和第五涂层。

[0218] 将所得到的粉末置于石墨坩埚内,然后将坩埚置于石墨加热炉内。将加热炉的内部抽空,然后充满氩。随后将加热炉在氩气流下加热。将加热炉的温度在 2,900℃ 下维持 10 分钟,然后将加热炉冷却至室温。然后将形成的石墨粉末用 45- μm 的筛孔进行振动筛分,并将所筛选的产物用作负极材料样品。碳材料中的含碳材料(涂层碳)的 d_{002} 为至少 0.3395nm。将 PC 1 电解质溶液用于电池评价。

[0219] 实施例 4

[0220] 将乙醇(12.6 质量份)加入到漆 A(5.4 质量份,以还原至树脂固体的形式计)中,然后将形成的混合物搅拌,由此将漆 A 完全溶于乙醇。将块状天然石墨($d_{002} = 0.3359\text{nm}$, $D_{50} = 20\ \mu\text{m}$)(20 质量份)加入到形成的溶液中,然后将所形成的混合物用行星式混合器搅拌 30 分钟。将形成的混合物在真空干燥装置中于 80℃ 下干燥 2 小时,由此除去乙醇。随后将所干燥的粉末放置在热台上,在 30 分钟内将粉末从室温加热至 150℃,然后将形成的粉末在 150℃ 下保持 3 小时,由此将漆固化。将形成的粉末用 Henschel 混合器粉碎 30 秒。

[0221] 将所粉碎的粉末和碳化硼(B_4C)粉末(1 质量份)置于石墨坩埚内,然后将坩埚置于石墨加热炉内。将加热炉的内部抽空,然后充满氩。随后将加热炉在氩气流下加热。将加热炉的温度在 2,900℃ 下维持 10 分钟,然后将加热炉冷却至室温。然后将形成的石墨粉末用 45- μm 的筛孔进行振动筛分,并将所筛选的产物用作负极材料样品。碳材料中的含碳材料(涂层碳)的 d_{002} 为 0.3395nm。将 EC 1 电解质溶液用于电池评价。

[0222] 实施例 5

[0223] 将实施例 4 的负极材料样品用 PC 1 电解质溶液进行对电池评价。

[0224] 实施例 6

[0225] 将实施例 1 的负极材料样品用 PC 2 电解质溶液进行对电池评价。

[0226] 对比例 1

[0227] 将实施例 1 中作为原料使用的块状天然石墨(已调整石墨的粒度)用 EC 1 电解质溶液进行对电池评价。

[0228] 对比例 2

[0229] 将对比例 1 的样品用 PC 1 电解质溶液进行对电池评价。

[0230] 对比例 3

[0231] 除将漆 A 用酚树脂 BRS727(特别改性的漆, Showa Highpolymer Co., Ltd. 出品,

粘度 :90 至 150mPa. s, 不挥发物含量 :49 至 53%) 代替之外, 重复实施例 1 的过程, 由此制得负极材料样品。将样品用 PC 1 电解质溶液进行对电池评价。

[0232] 对比例 4

[0233] 除将漆 A 用酚树脂 BRS727 (Showa Highpolymer Co., Ltd. 出品) 代替之外, 重复实施例 3 的过程, 由此制得负极材料样品。将样品用 PC 1 电解质溶液进行对电池评价。

[0234] 对比例 5

[0235] 除将 BLS727 用酚树脂 BLS722 (Showa Highpolymer Co., Ltd. 出品, 粘度 :400 至 900mPa. s, 不挥发物含量 :49 至 55%) 代替之外, 重复对比例 3 的过程, 由此制得负极材料样品。将样品用 PC 1 电解质溶液进行对电池评价。

[0236] 对比例 6

[0237] 除将 BLS727 用酚树脂 BLS120Z (水溶性可熔酚醛树脂, Showa Highpolymer Co., Ltd. 出品, 粘度 :150 至 250mPa · s, 不挥发物质的含量 :68 至 72%) , 由此制得负极材料样品。将样品用 PC 1 电解质溶液进行对电池评价。

[0238] 对比例 7

[0239] 将对比例 3 的样品用 PC 2 电解质溶液进行对电池评价。

[0240] 对比例 8

[0241] 将对比例 5 的样品用 PC 2 电解质溶液进行对电池评价。

[0242] 对比例 9

[0243] 将对比例 6 的样品用 PC 2 电解质溶液进行对电池评价。

[0244] 表 1 显示了对实施例 1 至 6 以及对比例 1 至 9 的样品进行电池评价的结果。

[0245]

表 1

	涂层树脂	涂层数 次数	树脂浓度		B 浓度 质量%	电解质溶液		充电 mAh/g	放电 mAh/g	效率 %	不可逆性 mAh/g
			质量%	质量%		类型	类型				
实施例 1	漆 A	1	8	0	0	EC1	380	356	93.7	24	
实施例 2	漆 A	1	8	0	0	PC1	705	2	0.2	704	
实施例 3	漆 A	5	8	0	0	PC1	373	340	91.4	32	
实施例 4	漆 A	1	8	4	4	EC1	368	332	90.0	37	
实施例 5	漆 A	1	8	4	4	PC1	368	331	89.8	38	
实施例 6	漆 A	1	8	0	0	PC2	428	350	81.8	78	
对比例 1	无	0	0	0	0	EC1	389	357	91.6	33	
对比例 2	无	0	0	0	0	PC1	717	3	0.4	714	
对比例 3	BRS727	1	8	0	0	PC1	698	2	0.2	696	
对比例 4	BRS727	5	8	0	0	PC1	596	326	54.6	271	
对比例 5	BLS722	1	8	0	0	PC1	702	2	0.2	700	
对比例 6	BLS120Z	1	8	0	0	PC1	687	2	0.2	685	
对比例 7	BRS727	1	8	0	0	PC2	448	348	77.7	100	
对比例 8	BLS722	1	8	0	0	PC2	472	341	72.4	130	
对比例 9	BLS120Z	1	8	0	0	PC2	432	346	80.0	86	

[0246] 实施例 7

[0247] 将基于石油的焦炭进行粉碎并分级,由此制得平均粒度 D50 为 20 μm 的含碳粉末。将所制得的含碳粉末 (19.8g) 与碳化硼 (0.2g) 相混合。另外,将乙醇 (12.6 质量份) 加入到漆 A (5.4 质量份,以还原至树脂固体的形式计) 中并将形成的混合物搅拌,由此将漆 A 完全溶于乙醇。将形成的溶液加入到以上制得的混合物中,从而使改性酚树脂固体的含量变为 1.3 质量%,然后将所形成的混合物用行星式混合器捏合 30 分钟。将已经在 2,800 $^{\circ}\text{C}$ 下进行石墨化的气相生长碳纤维 (平均直径:150nm;平均纤维长度:20 μm ;平均层间距离 d_{002} :0.3388nm) (10 质量%) 加入到形成的混合物中,然后将所形成的混合物捏合。将所捏合的混合物在真空干燥装置中于 80 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 2 小时,由此除去乙醇。随后将所干燥的产物

置于加热炉内,将加热炉的内部抽空,然后充满氩。随后将加热炉在氩气流下加热。将加热炉的温度在 2,900°C 下维持 10 分钟,然后将加热炉冷却至室温。然后对所热处理的产物进行 63- μm 筛孔的筛分,由此产生本发明的粉末状碳材料。当将所得到的碳材料在电子显微镜 (SEM) 下观察时,发现含碳粉末在粉末的颗粒表面上具有纤维状碳 (即,气相生长碳纤维),如图 1 所示。将粉末状的碳材料用单室型 (single-cell-type) 电池评价设备进行电池评价。将 EC 1 电解质溶液用于电池评价。对大电流负荷 (0.1C 至 1.0C) 下的电池特性进行评价。将结果显示在表 2 中。

[0248] 实施例 8

[0249] 将基于石油的焦炭进行粉碎并分级,由此制得平均粒度 D50 为 20 μm 的含碳粉末。将所制得的含碳粉末 (19.8g) 与碳化硼 (0.2g) 相混合。将乙醇 (12.6 质量份) 加入到漆 A (5.4 质量份,以还原至树脂固体的形式计) 中并将形成的混合物搅拌,由此将漆 A 完全溶于乙醇。将形成的溶液加入到以上制得的混合物中,从而使改性酚树脂固体的含量变为 1.3 质量%,然后将所形成的混合物用行星式混合器捏合 30 分钟。将已经在 1,000°C 下进行热处理的非石墨化的气相生长碳纤维 (10 质量%) 加入到形成的混合物中,然后将所形成的混合物捏合。随后将所捏合的混合物置于加热炉内,将加热炉的内部抽空,并随后充满氩。随后将加热炉在氩气流下加热。将加热炉的温度在 2,900°C 下维持 10 分钟,然后将加热炉冷却至室温。然后对所热处理的产物进行 63- μm 筛孔的筛分,由此产生本发明的粉末状碳材料。将粉末状的碳材料用单室型电池评价设备进行电池评价。将 EC 1 电解质溶液用于电池评价。对大电流负荷 (0.1C 至 1.0C) 下的电池特性进行评价。将结果显示在表 2 中。

[0250] 对比例 10

[0251] 将基于石油的焦炭进行粉碎并分级,由此制得平均粒度 D50 为 20 μm 的粉末。将所制得的粉末 (19.8g) 与碳化硼 (0.2g) 相混合。将形成的混合物在加热炉中于 2,900°C 下进行热处理。对所热处理的产物进行 63- μm 筛孔的筛分,由此产生粉末状的碳材料。将粉末状的碳材料用单室型电池评价设备进行电池评价。将 EC 1 电解质溶液用于电池评价。对大电流负荷 (0.1C 至 1.0C) 下的电池特性进行评价。将结果显示在表 2 中。

[0252] 对比例 11

[0253] 将基于石油的焦炭进行粉碎并分级,由此制得平均粒度 D50 为 20 μm 的粉末。将所制得的粉末 (19.8g) 与碳化硼 (0.2g) 相混合。将形成的混合物在加热炉中于 2,900°C 下进行热处理。对所热处理的产物进行 63- μm 筛孔的筛分,由此产生粉末状的碳材料。将碳化硼 (4 质量%) 加入到气相生长碳纤维中,然后将形成的碳纤维通过 2,900°C 下的热处理而进行石墨化。将所制得的气相生长碳纤维 (1 质量%) 与以上得到的碳材料干混合。将形成的混合物用单室型电池评价设备进行对电池评价。将 EC 1 电解质溶液用于电池评价。对大电流负荷 (0.1C 至 1.0C) 下的电池特性进行评价。将结果显示在表 2 中。

[0254] 表 2

[0255]

		放电容量 (mA/g)	放电容量的保留百分率 (%)
实施例 7	0.1C 下的放电	334	92
	1.0C 下的放电	310	
实施例 8	0.1C 下的放电	333	93
	1.0C 下的放电	309	
对比例 10	0.1C 下的放电	325	88
	1.0C 下的放电	289	
对比例 11	0.1C 下的放电	332	90
	1.0C 下的放电	300	

[0256] 实施例 9

[0257] 将漆 A(5.4 质量份,以还原至树脂固体的形式计)加入到乙醇(12.6 质量份)中并通过搅拌充分溶解。将形成的溶液加入到平均粒度 D50 为 25 μm 的天然石墨中,从而使改性酚树脂固体的含量变为 16 质量%,然后将所形成的混合物用通用混合器捏合 30 分钟。将已经在 1,200 $^{\circ}\text{C}$ 下烧制的气相生长碳纤维(3 质量%)加入到形成的混合物中,然后对所形成的混合物进行捏合。将所捏合的混合物在真空干燥装置中于 80 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 2 小时,由此除去乙醇。随后对所干燥、捏合的产物在 300 $^{\circ}\text{C}$ 下进行热处理,然后置于加热炉中,将加热炉的内部抽空,然后充满氩。随后将加热炉在氩气流下加热。将加热炉的温度在 2,900 $^{\circ}\text{C}$ 下维持 30 分钟,然后将加热炉冷却至室温。然后对所热处理的产物进行 45- μm 筛孔的筛分,由此产生本发明的粉末状碳材料。

[0258] 将粉末状的碳材料用单室型电池评价设备进行电池评价。将 EC 2 电解质溶液用于电池评价。

[0259] 充电/放电条件(电流量):通过 CCCV(恒电流恒电压)充电/放电将充电/放电在 0.2C 下进行 1 至 4 个循环或者在 1.0C 下进行 5 至 50 个循环,即,当电压从 1.5V 变化至 2mV 的同时,在 1C 下进行 CC(恒电流)充电。随后在 2mV 下进行 CV(恒电压)充电,当电流值降至 25 μA 时,停止充电。将得到的循环特性的结果表示在表 3 中。

[0260] 实施例 10

[0261] 将漆 A(5.4 质量份,以还原至树脂固体的形式计)加入到乙醇(12.6 质量份)中并通过搅拌充分溶解。将形成的溶液加入到平均粒度 D50 为 25 μm 的天然石墨中,从而使改性酚树脂固体的含量变为 16 质量%,然后将所形成的混合物用通用混合器捏合 30 分钟。将已经在 1,200 $^{\circ}\text{C}$ 下烧制的气相生长碳纤维(3 质量%)加入到形成的混合物中,然后对所形成的混合物进行捏合。将所捏合的混合物在真空干燥装置中于 80 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 2 小时,由此除去乙醇。随后对所干燥、捏合的产物在 300 $^{\circ}\text{C}$ 下进行热处理,然后置于加热炉中,并将加热炉的内部抽空,然后充满氩。随后将加热炉在氩气流下加热。将加热炉的温度在 2,900 $^{\circ}\text{C}$ 下

维持 30 分钟,然后将加热炉冷却至室温。然后对所热处理的产物进行 45 μm 筛孔的筛分,由此得到粉末状的碳材料。向其中加入通过在 2,900 $^{\circ}\text{C}$ 下烧制所得到的气相生长碳纤维 (3 质量%),然后将形成的混合物用 Henschel 混合器混合 30 秒,由此产生本发明的粉末状碳材料。

[0262] 将粉末状的碳材料用单室型电池评价设备进行电池评价。将 EC 2 电解质溶液用于电池评价。

[0263] 充电/放电条件(电流量):通过 CCCV(恒电流恒电压)充电/放电将充电/放电在 0.2C 下进行 1 至 4 个循环或者在 1.0C 下进行 5 至 50 个循环,即,当电压从 1.5V 变化至 2mV 的同时,在 1C 下进行 CC(恒电流)充电。随后在 2mV 下进行 CV(恒电压)充电,当电流值降至 25 μA 时,停止充电。将得到的循环特性的结果表示在表 3 中。

[0264] 对比例 12

[0265] 将平均粒度 D50 为 25 μm 的天然石墨用单室型电池评价设备进行电池评价。将 EC 2 电解质溶液用于电池评价。

[0266] 充电/放电条件(电流量):通过 CCCV(恒电流恒电压)充电/放电将充电/放电在 0.2C 下进行 1 至 4 个循环或者在 1.0C 下进行 5 至 50 个循环,即,当电压从 1.5V 变化至 2mV 的同时,在 1C 下进行 CC(恒电流)充电。随后在 2mV 下进行 CV(恒电压)充电,当电流值降至 25 μA 时,停止充电。将得到的循环特性的结果表示在表 3 中。

[0267] 对比例 13

[0268] 将漆 A(5.4 质量份,以还原至树脂固体的形式计)加入到乙醇(12.6 质量份)中并通过搅拌充分溶解。将形成的溶液加入到平均粒度 D50 为 25 μm 的天然石墨中,从而使改性酚树脂固体的含量变为 16 质量%,然后将所形成的混合物用通用混合器捏合 30 分钟。将所捏合的混合物在真空干燥装置中于 80 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 2 小时,由此除去乙醇。随后对所干燥、捏合的产物在 300 $^{\circ}\text{C}$ 下进行热处理,然后置于加热炉中,将加热炉的内部抽空,然后充满氩。随后将加热炉在氩气流下加热。将加热炉的温度在 2,900 $^{\circ}\text{C}$ 下维持 30 分钟,然后将加热炉冷却至室温。然后对所热处理的产物进行 45- μm 筛孔的筛分,由此产生用于比较的粉末状碳材料。

[0269] 将粉末状的碳材料用单室型电池评价设备进行电池评价。将 EC 2 电解质溶液用于电池评价。

[0270] 充电/放电条件(电流量):通过 CCCV(恒电流恒电压)充电/放电将充电/放电在 0.2C 下进行 1 至 4 个循环或者在 1.0C 下进行 5 至 50 个循环,即,当电压从 1.5V 变化至 2mV 的同时,在 1C 下进行 CC(恒电流)充电。随后在 2mV 下进行 CV(恒电压)充电,当电流值降至 25 μA 时,停止充电。将得到的循环特性的结果表示在表 3 中。

[0271] 表 3

[0272]

	1 个循环后的放电容量 (0.2C) (mAh/g)	50 个循环后的放电容量 (1.0C) (mA/g)	放电容量的保留百分率* (%)
实施例 9	342	266	78
实施例 10	340	233	68
对比例 12	354	201	57
对比例 13	344	108	31

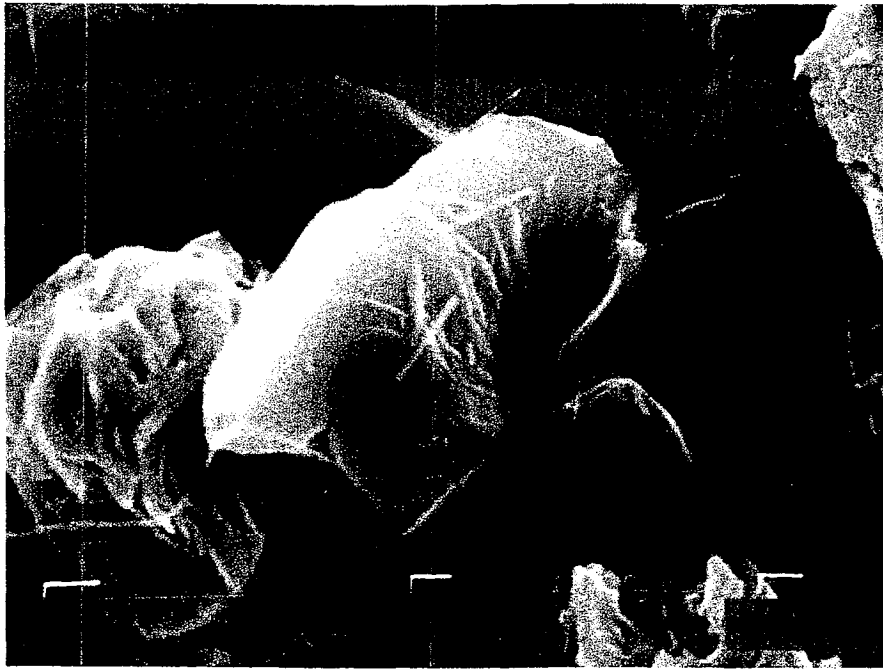
[0273] *) 放电容量的保留百分率 (%) = (1 个循环后的放电容量 (0.2C)) / (50 个循环后的放电容量 (1.0C))

[0274] 使用本发明的碳材料的二次电池 (实施例 9 和 10), 其在 50 个充电 / 放电循环 (在 1.0C 的电流负荷下) 后的放电容量的保留百分率高于对比例 12 至 13 的电池, 这表明循环特性得到了改善。

[0275] 工业可应用性

[0276] 作为电极材料含有本发明的碳材料的二次电池能在主要含有碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯或碳酸亚乙酯 - 碳酸亚丙酯的电解质溶液中充电 / 放电。此外, 与常规二次电池相比, 本发明的二次电池具有更优异的初始效率以及更高的放电容量。制备本发明的碳材料的方法从生产成本和大量生产的观点来看是有利的, 该方法使用易于处理的涂层材料并且显示出提高了的安全性。

[0277] 本发明的其中将纤维状碳通过对纤维状碳具有粘着性的聚合物沉积到碳颗粒上的碳材料具有优异的导电性, 通过用含有本发明的碳材料的负极作为电极材料 (负极活性材料) 可以制得大电流负荷的耐用特性优异并且循环特性优异的二次电池、尤其是锂离子二次电池。



—|—|
2μm

图 1

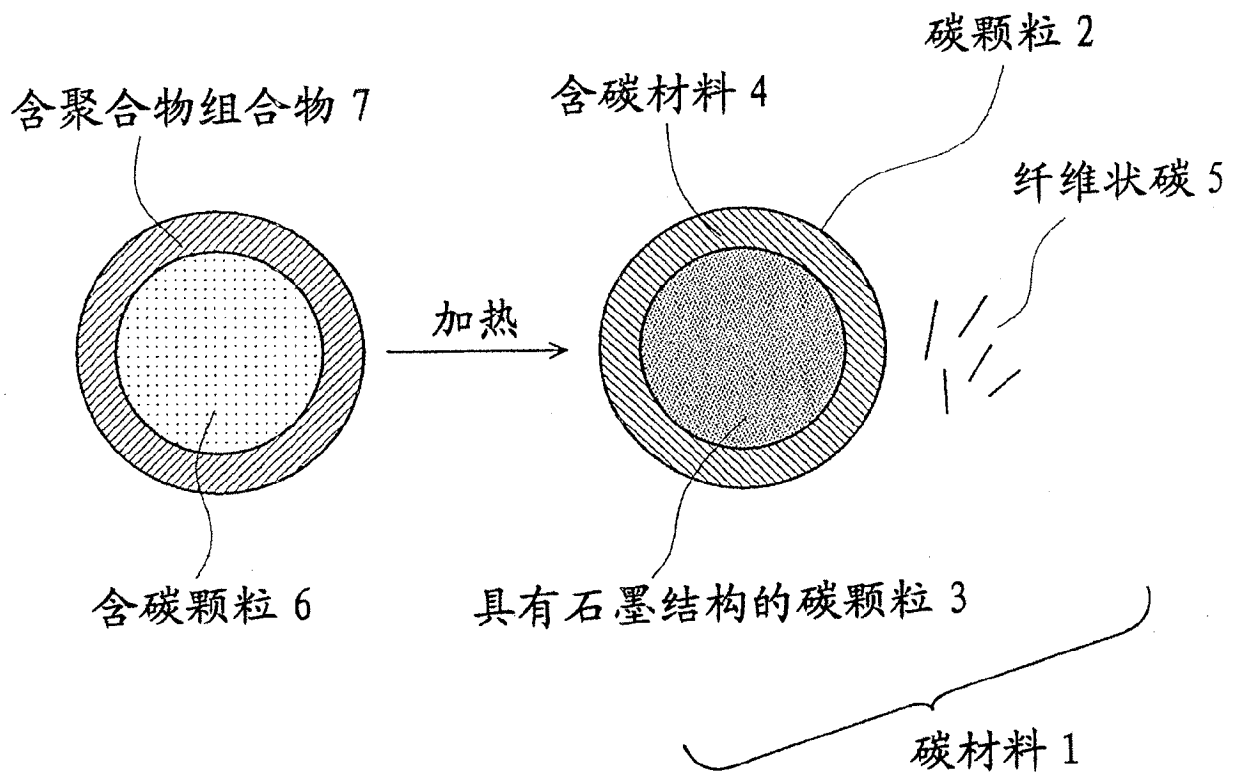


图 2