

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/40 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01111478.9

[45] 授权公告日 2006 年 2 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1242503C

[22] 申请日 2001.3.15 [21] 申请号 01111478.9

[30] 优先权

[32] 2000.3.15 [33] JP [31] 72377/2000

[71] 专利权人 株式会社东芝

地址 日本神奈川县

[72] 发明人 稻垣浩贵 高见则雄

审查员 王 芳

[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 段承恩

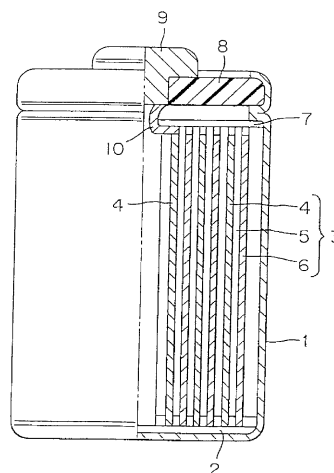
权利要求书 5 页 说明书 11 页 附图 2 页

[54] 发明名称

具有非水电解质的电池

[57] 摘要

提供包括新颖负极活性材料的非水电解质电池，从而使该电池具有高放电容量和优良的循环特性。该电池包括：正极；具有能嵌入和释放碱金属的负极活性材料的负极；和非水电解质。该活性材料包含选自 4B 族元素和 5B 族元素的至少一种元素并且具有选自 BiF_3 结构、 Cu_2MnAl 结构和 AgAsMg 结构中的至少一种晶体结构。并且该负极活性材料包含选自 Al、Si、Ge、Sn、P、Sb 和 Bi 中的至少一种元素并具有选自 BiF_3 结构、 Cu_2MnAl 结构和 AgAsMg 结构中的至少一种晶体结构。



1. 一种非水电解质电池，包括：

正极；

具有能嵌入和释放碱金属的负极活性材料的负极，所述负极活性材料包含从 Al、Si、Ge、Sn、P、Sb 和 Bi 构成的组中选择的至少一种元素并且具有从 BiF_3 结构和 Cu_2MnAl 结构构成的组中选择的至少一种晶体结构；和

非水电解质。

2. 根据权利要求 1 的非水电解质电池，其中负极活性材料还包含碱金属。

3. 根据权利要求 1 的非水电解质电池，其中正极包含碱金属。

4. 根据权利要求 1 的非水电解质电池，其中具有 Cu_2MnAl 结构的负极活性材料是从 Ni_2MnSb 、 Co_2MnSb 、 Ni_2MgSb 和 Co_2MgSb 构成的组中选择的至少一种。

5. 根据权利要求 1 的非水电解质电池，其中负极活性材料是在低于铈的熔点的温度下合成的化合物。

6. 根据权利要求 1 的非水电解质电池，其中负极活性材料为大小 $0.05\text{-}2\mu\text{m}$ 的一次颗粒的聚集体形式。

7. 根据权利要求 6 的非水电解质电池，其中所述聚集体具有 $0.1\text{-}100\mu\text{m}$ 的平均直径。

8. 根据权利要求 1 的非水电解质电池，其中负极活性材料具有 BiF_3 结构，并且是从 Ni_3Sn 、 Co_3Sn 、 Fe_3Al 和 Fe_3Si 构成的组中选择的至少一种。

9. 根据权利要求 1 的非水电解质电池，其中负极包含作为导电剂的从乙炔黑、碳黑、石墨和这些材料的混合物构成的组中选择的一种。

10. 根据权利要求 9 的非水电解质电池，其中负极包含粘合剂，该粘合剂包括从聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、氟橡胶、乙烯-丁二烯橡胶、羧甲基纤维素和这些材料的混合物构成的组中选择的一种。

11. 根据权利要求 1 的非水电解质电池, 其中负极包括占负极总重量的 70-95wt% 的负极活性材料, 0-25wt% 的导电剂, 2-10wt% 的粘合剂,

其中, 所述导电剂包含从乙炔黑、碳黑、石墨和这些材料的混合物构成的组中选择的一种, 且其中粘合剂包括从聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、氟橡胶、乙烯-丁二烯橡胶、羧甲基纤维素和这些材料的混合物构成的组中选择的至少一种。

12. 一种非水电解质电池, 包括:

正极;

具有能嵌入和释放碱金属的负极活性材料的负极, 所述负极活性材料包含锑并且具有从 BiF_3 结构和 Cu_2MnAl 结构构成的组中选择的至少一种晶体结构; 和

非水电解质。

13. 根据权利要求 12 的非水电解质电池, 其中负极活性材料还包含碱金属。

14. 根据权利要求 12 的非水电解质电池, 其中正极包含碱金属。

15. 根据权利要求 12 的非水电解质电池, 其中负极活性材料具有 Cu_2MnAl 结构, 并且是从 Ni_2MnSb 、 Co_2MnSb 、 Ni_2MgSb 和 Co_2MgSb 构成的组中选择的至少一种。

16. 根据权利要求 12 的非水电解质电池, 其中负极活性材料是在低于锑的熔点的温度下合成的化合物。

17. 根据权利要求 12 的非水电解质电池, 其中负极活性材料为大小 0.05-2 μm 的一次颗粒的聚集体形式。

18. 根据权利要求 17 的非水电解质电池, 其中负极活性材料按所述聚集体计具有 0.1-100 μm 的平均直径。

19. 根据权利要求 12 的非水电解质电池, 其中负极包含作为导电剂的从乙炔黑、碳黑、石墨和这些材料的混合物构成的组中选择的一种。

20. 根据权利要求 19 的非水电解质电池, 其中负极包含粘合剂, 该粘合剂包括从聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、氟橡胶、乙烯-丁二烯橡胶、羧甲基纤维素和这些材料的混合物构成的组中选择的一种。

21. 根据权利要求 12 的非水电解质电池, 其中负极包括占负极总重量的 70-95wt% 的负极活性材料, 0-25wt% 的导电剂, 2-10wt% 的粘合剂,

其中, 所述导电剂包含从乙炔黑、碳黑、石墨和这些材料的混合物构成的组中选择的一种,

其中所述粘合剂包括从聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、氟橡胶、乙烯-丁二烯橡胶、羧甲基纤维素和这些材料的混合物构成的组中选择的至少一种。

22. 一种非水电解质电池, 包括:

正极;

具有能嵌入和释放碱金属材料的负极活性材料的负极, 所述负极活性材料包含从 4B 族元素和 5B 族元素构成的组中选择的至少一种元素并且具有从 BiF_3 结构和 Cu_2MnAl 结构构成的组中选择的至少一种晶体结构; 和

非水电解质。

23. 根据权利要求 22 的非水电解质电池, 其中负极活性材料还包含碱金属。

24. 一种非水电解质电池, 包括:

正极;

具有能嵌入和释放碱金属的负极活性材料的负极, 所述负极活性材料包含从 Al、Si、Ge、Sn、P、Sb 和 Bi 构成的组中选择的至少一种元素并且具有从 Ni_2MnSb 、 Co_2MnSb 、 Ni_2MgSb 和 Co_2MgSb 构成的组中选择的至少一种 Cu_2MnAl 晶体结构; 和

非水电解质。

25. 一种非水电解质电池, 包括:

正极;

具有能嵌入和释放碱金属的负极活性材料的负极, 所述负极活性材料包含从 Al、Si、Ge、Sn、P、Sb 和 Bi 构成的组中选择的至少一种元素并且具有从 Ni_3Sn 、 Co_3Sn 、 Fe_3Al 和 Fe_3Si 构成的组中选择的至少一种 BiF_3 晶体结构; 和

非水电解质。

26. 一种非水电解质电池, 包括:

正极;

具有能嵌入和释放碱金属的负极活性材料的负极, 所述负极活性材料包含锑并且具有从 Ni_2MnSb 、 Co_2MnSb 、 Ni_2MgSb 和 Co_2MgSb 构成的组中选择的至少一种 Cu_2MnAl 晶体结构; 和

非水电解质。

27. 一种非水电解质电池, 包括:

正极;

具有能嵌入和释放碱金属的负极活性材料的负极, 所述负极活性材料包含从 4B 族元素和 5B 族元素构成的组中选择的至少一种元素并且具有从 Ni_2MnSb 、 Co_2MnSb 、 Ni_2MgSb 和 Co_2MgSb 构成的组中选择的至少一种 Cu_2MnAl 晶体结构; 和

非水电解质。

28. 一种非水电解质电池, 包括:

正极;

具有能嵌入和释放碱金属的负极活性材料的负极, 所述负极活性材料包含从 4B 族元素和 5B 族元素构成的组中选择的至少一种元素并且具有从 Ni_3Sn 、 Co_3Sn 、 Fe_3Al 和 Fe_3Si 构成的组中选择的至少一种 BiF_3 晶体结构; 和

非水电解质。

29. 一种非水电解质电池, 包括:

正极;

具有能嵌入和释放碱金属的负极活性材料的负极, 所述负极活性材料包含从 Al、Si、Ge、Sn、P、Sb 和 Bi 构成的组中选择的至少一种元素并且具有从 BiF_3 结构、 Cu_2MnAl 结构和 AgAsMg 结构构成的组中选择的至少一种晶体结构; 和

非水电解质,

其中负极活性材料为大小 $0.05\text{--}2\mu\text{m}$ 的一次颗粒的聚集体形式。

30. 根据权利要求 29 的非水电解质电池, 其中所述负极是经放电的负极。

31. 一种非水电解质电池, 包括:

正极;

具有能嵌入和释放碱金属的负极活性材料的负极, 所述负极活性材料包含锑并且具有从 BiF_3 结构、 Cu_2MnAl 结构和 AgAsMg 结构构成的组中选择的至少一种晶体结构; 和

非水电解质,

其中负极活性材料为大小 $0.05\text{-}2\mu\text{m}$ 的一次颗粒的聚集体形式。

32. 根据权利要求 31 的非水电解质电池, 其中所述负极是经放电的负极。

33. 一种非水电解质电池, 包括:

正极;

具有能嵌入和释放碱金属的负极活性材料的负极, 所述负极活性材料包含从 4B 族元素和 5B 族元素构成的组中选择的至少一种元素并且具有从 BiF_3 结构、 Cu_2MnAl 结构和 AgAsMg 结构构成的组中选择的至少一种晶体结构; 和

非水电解质,

其中负极活性材料为大小 $0.05\text{-}2\mu\text{m}$ 的一次颗粒的聚集体形式。

34. 根据权利要求 33 的非水电解质电池, 其中所述负极是经放电的负极。

具有非水电解质的电池

本发明涉及具有非水电解质的电池，尤其涉及使用改进的负极活性材料的非水电解质电池。

近年，期望使用锂金属、锂合金、锂化合物、碳材料等作为负极活性材料的可充电非水电解质电池成为高能量密度的电池，并且目前正积极进行这些电池的研究和开发。迄今为止，使用 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 等作为正极活性材料并且使用能嵌入和释放锂的碳材料作为负极活性材料的锂离子电池已广泛投入实际使用。

另一方面，期望使用锂金属、锂合金或锂化合物作为负极活性材料的可充电电池具有高容量。然而，它们还未投入实际使用。其原因主要是由于非水电解溶液与锂金属反应并且此外由于重复放电和充电时形成枝晶锂而引起的锂消除，结果锂金属的使用导致锂的退化，并且因此存在内部短路和循环寿命短的问题。为解决这些问题，已进行了使用锂合金或锂化合物作为负极的研究。尤其是在锂-铝或其它合金中，能降低其与非水电解溶液的反应性，提高充电和放电效率。然而，在这种情况下，重复的高电平放电和高电平充电导致电极破碎。因此，循环寿命特性的改进不令人满意。

而且，从提高负极容量的观点，已提出使用硫族化合物例如氧化物作为负极活性材料（例如， SnO 和 SnO_2 ；见日本专利公开公报 No. 122274/1995）。而且，已提出使用非晶氧化物例如 SnSiO_3 或 $\text{SnSi}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_3$ 来改善循环特性（见日本专利公开公报 No. 288123/1995）。然而，目前甚至这些硫族化合物也不能同时提高循环寿命特性和容量到满意程度。

为了解决现有技术的上述问题而完成本发明，本发明的目的是提供一种非水电解质电池，通过使用具有高容量和优良充电-放电循环特性的负极活性材料，该电池具有高容量与优良循环寿命的组合。

根据本发明的一个方面，提供一种非水电解质电池，包括：正极；具

有能嵌入和释放碱金属的负极活性材料的负极；和非水电解质，所述负极活性材料包含从 4B 族元素和 5B 族元素构成的组中选择的至少一种元素并且具有从 BiF_3 结构、 Cu_2MnAl 结构和 AgAsMg 结构构成的组中选择的至少一种晶体结构。上述 4B 族元素和 5B 族元素从 Si、Ge、Sn、P、Sb 和 Bi 构成的组中选择。因为 Al 与 Sb 的作用相同，Al 能用 Sb 替代和用作 Sb。这样负极含有该活性材料，该活性材料包含从 Al、Si、Ge、Sn、P、Sb 和 Bi 构成的组中选择的至少一种元素，并且该活性材料具有从 BiF_3 结构、 Cu_2MnAl 结构和 AgAsMg 结构构成的组中选择的至少一种晶体结构。

根据本发明的一个实施例，负极活性材料还包含碱金属。

上述负极活性材料能嵌入大量碱金属（如锂），同时在嵌入反应和释放反应之间具有高的可逆性，并且能够解决充电-放电循环所涉及的粉碎问题。因此，该负极活性材料能够实现具有长寿命和高容量的负极。这些有利的特性源于本发明的负极活性材料是结构稳定的材料，甚至在嵌入大量碱金属后，该材料也能保持基本的晶体结构。

特别是从高容量和长寿命的观点，该晶体结构优选包括从 BiF_3 结构、 Cu_2MnAl 结构和 AgAsMg 结构构成的组中选择的至少一种，并且从长使用寿命的观点，该负极活性材料更优选地还含有碱金属。

而且，从高容量的观点，最好包含从 Al、Si、Ge、Sn、P、Sb 和 Bi 构成的组中选择的至少一种元素。特别地，该负极活性材料最好包含铟来作为必不可少的成分。

图 1 是表示根据本发明的可充电锂电池（圆柱形可充电锂电池）的一个实施例的部分横截面图；以及

图 2 和 3 是负极活性材料(Ni_2MnSb)颗粒的显微照片（放大倍数：3000 倍）。

参照图 1 将描述根据本发明的可充电非水电解质电池（例如，圆柱形可充电非水电解质电池）。

图 1 表示根据本发明的可充电非水电解质电池的实施例。例如，在该电池中，绝缘体 2 设置在不锈钢制成的、一端封闭的圆柱形外壳 1 的底部。电极组 3 装在外壳 1 中。电极组 3 具有的结构为：将正极 4、隔板 5、

负极 6 和隔板 5 按一个位于另一个上的顺序层叠而形成的带以隔板 5 位于最外面的方式螺旋卷绕。

电解液放置在外壳 1 内。中心有开口的绝缘纸 7 位于外壳 1 内的电极组 3 之上。绝缘密封板 8 位于外壳 1 的上开口，并且通过围绕上开口向内卷曲一部分来固定到外壳 1。正极端子 9 与绝缘密封板 8 的中心配合。正极引线 10 的一端连接到正极 4，另一端连接到正极端子 9。负极 6 通过负极引线（未示出）连接到作为负极端子的外壳 1。

接着，将更详细描述正极 4、隔板 5、负极 6 和非水电解质。

1) 正极 4

通过使正极活性材料、导电剂和粘合剂悬浮在适当的溶剂中，涂覆该悬浮液在集电体例如铝箔上，干燥该涂覆过的集电体，并且将已干燥、涂覆过的集电体挤压成片状电极来制备正极 4。

各种氧化物和硫化物可用作正极活性材料，其例子包括：二氧化锰 (MnO_2)、锂锰复合氧化物（例如， LiMn_2O_4 或 LiMnO_2 ）、锂镍复合氧化物（例如， LiNiO_2 ）、锂钴复合氧化物（例如， LiCoO_2 ）、锂镍钴复合氧化物（例如， $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ）、锂锰钴复合氧化物（例如， $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ）和钒氧化物（例如， V_2O_5 ）。而且，也能使用例如导电聚合物材料和二硫化物聚合物材料的有机材料。从高电池电压的观点，锂锰复合氧化物 (LiMn_2O_4)、锂镍复合氧化物 (LiNiO_2)、锂钴复合氧化物 (LiCoO_2)、锂镍钴复合氧化物 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$)、锂锰钴复合氧化物 ($\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$) 等是更优选的正极。

在此可使用的导电剂的例子包括乙炔黑、碳黑和石墨。

* 在此可使用的粘合剂的例子包括聚四氟乙烯 (PTFE)、聚偏二氟乙烯 (PVdF) 和氟橡胶。

正极活性材料、导电剂和粘合剂的混合比率优选是 80-95wt% 的正极活性材料：3-20wt% 的导电剂：2-7wt% 的粘合剂。

2) 隔板 5

隔板 5 可以由例如合成树脂的无纺布物、聚乙烯多孔膜或聚丙烯多孔膜形成。

3) 负极 6

通过使负极活性材料导电剂和粘合剂悬浮在适当的溶剂中, 涂覆该悬浮液在金属箔例如铜箔上, 干燥该涂覆过的箔, 并且挤压已干燥、涂覆过的箔, 从而形成片状电极来制备负极 6。

通过包括从 Al、Si、Ge、Sn、P、Sb 和 Bi 构成的组中选择的至少一种元素并且具有从 BiF_3 结构、 Cu_2MnAl 结构和 AgAsMg 结构构成的组中选择的至少一种晶体结构的材料来构成一部分负极活性材料。

从长寿命和高容量的观点, 最好使用从 Al、Si、Ge、Sn、P、Sb 和 Bi 构成的组中选择的至少一种元素。特别地, 该负极活性材料最好包含锑来作为必不可少的成分。就此而论, 应当注意, 由于不能形成任何需要的晶体结构, 碳是不适宜的。

具有 Cu_2MnAl 结构的负极活性材料优选是从 Ni_2MnSb 、 Co_2MnSb 、 Ni_2MgSb 和 Co_2MgSb 构成的组中选择的至少一种。

具有 AgAsMg 结构的负极活性材料的优选特定例子是从 FeVSb 、 CoTiSb 、 NiTiSb 、 NiNbSb 、 CoNbSb 、 NiVSb 、 CoVSb 、 CuMgSb 、 NiMnSb 、 CoMnSb 、 NiMgSb 和 CoMgSb 构成的组中选择的至少一种。

而且, 具有 BiF_3 结构的负极活性材料的优选特定例子是从 Ni_3Sn 、 Co_3Sn 、 Fe_3Al 和 Fe_3Si 构成的组中选择的至少一种。

上述负极活性材料能嵌入大量碱金属如锂, 同时在嵌入反应和释放反应之间具有高的可逆性, 并且能够解决充电-放电循环所涉及的粉碎问题。因此, 该负极活性材料能够实现具有长寿命和高容量的负极。这些有利的特性可能源于本发明的负极活性材料是结构稳定的材料, 甚至在嵌入大量碱金属后, 该材料也能保持基本的晶体结构。

特别是从高容量和长寿命的观点, 该晶体结构优选包括从 BiF_3 结构、 Cu_2MnAl 结构和 AgAsMg 结构构成的组中选择的至少一种, 并且从长使用寿命的观点, 该负极活性材料更优选地还含有碱金属。

AgAsMg 结构是属于 Pearson Symbol 的 cF12 结构。 CaF_2 也属于 cF12 。具有 CaF_2 结构的化合物例如 CoSi_2 、 NiSi_2 、 Mg_2Si 和 Mg_2Sn 能嵌入碱金属例如锂, 并且像按照本发明具有 AgAsMg 结构的化合物一样, 能用作高容

量负极活性材料。相反地，具有 CaF_2 结构的许多化合物比按照本发明具有 AgAsMg 结构的化合物有更高的容量。然而，在具有 CaF_2 结构的化合物的情况下，在锂的嵌入和释放时，晶格体积发生显著变化，并且重复的充电和放电导致晶体分解，从而导致循环寿命极大退化。这使实际使用它们变得困难。另一方面，按照本发明具有 AgAsMg 结构的化合物具有的有利特征是：它们能适当地嵌入锂并且没有体积的明显变化，因而具有优良的循环寿命特性。

BiF_3 结构和 Cu_2MnAl 结构属于 Pearson Symbol 的 cF16。NaTl 结构也属于 cF16。具有 NaTl 结构的化合物包括锂合金，例如 AlLi 、 CdLi 和 GaLi 。如上所述，这些锂合金认为是具有很高容量的负极活性材料。然而，与具有 CaF_2 结构的化合物一样，这些化合物具有的问题是在充电和放电时晶体体积变化太大，以致于循环寿命特性退化。相反地，根据本发明具有 BiF_3 结构和 Cu_2MnAl 结构的化合物能嵌入适当数量的锂并且没有体积的明显变化，因而有利地具有优良的循环寿命特性。

而且，从高容量的观点，最好含有从 Al、Si、Ge、Sn、P、Sb 和 Bi 构成的组中选择的至少一种元素。特别是最好包含铈来作为必不可少的成分。

在负极活性材料中存在铈来作为必不可少成分是有利的，其原因如下。

例如通过电弧熔化、高频熔化、机械合金化、CVD 和溅射都能形成本发明的负极活性材料，并且形成负极活性材料的方法没有特别限制。在那些方法中，使用固相反应制造负极活性材料的优点在于能够简单地制造高性能的负极活性材料。该方法包括步骤：把构成化合物的元素粉末混合在一起，并且热处理该混合粉末以产生固相反应，由此得到预期的化合物。

在这种情况下，热处理温度最好低于构成该化合物的元素的熔点。根据本发明人的发现，在所述组成元素的熔点温度之上进行热处理的担心在于，在熔化和固化步骤之后含有除预期的化合物之外的作为杂质相的第二化合物。而且，在这种情况下，合成的化合物可能是大块的。因此，

在使用该化合物作为负极活性材料中，要把该化合物研磨成分。然而，发现由研磨制造的粉末颗粒是具有光滑表面的颗粒，具有小的比表面积，并且在体积变化时较难释放应变。图 2 是在组成元素的熔点或更高温度制造的并且如上所述已进行研磨而得到的化合物 (Ni_2MnSb) 颗粒的显微照片 (放大倍数: 3000)。

另一方面，已发现当在不熔化组成元素的温度下，即在低于组成元素中具有最低熔点的元素的熔点的温度下，进行热处理时，通过完全固相反应合成化合物，导致形成好的细颗粒化合物。图 3 是在低于组成元素熔点的温度下制造的化合物 (Ni_2MnSb) 颗粒的显微照片 (放大倍数: 3000)。正如图 3 所见，得到包括像一串葡萄那样相互连接的 $0.05\text{--}2\mu\text{m}$ 一次颗粒的粉末。该形式的化合物具有高的比表面积并且能够有效释放体积变化产生的应变。好处还在于能防止颗粒形式的分解。

为此，最好在不熔化组成元素的合成温度范围内制造本发明的负极活性材料。当对此加以考虑时，在 Al、Si、Ge、Sn、P、Sb 和 Bi 中，Si 具有过分高的熔点，导致以相对高的反应速率合成，因此这又难以合成图 3 所示形式的化合物。另一方面，锡、铋和磷等具有过分低的熔点，导致以低反应速率合成，因此这又难以合成图 3 所示形式的化合物。另一方面，锑具有约 630°C 的熔点，能实现理想的反应速率并且很好地使图 3 所示形式的化合物容易合成。因此，从上述制造方法的技术观点，根据本发明把锑作为必不可少的成分加入负极活性材料是特别优选的。

图 2 和 3 都表示 Ni_2MnSb 合成的结果。然而，图 2 和 3 相互不同在于，图 2 表示在 850°C 下，即在高于锑的熔点的温度下合成的产物；同时图 3 表示在 550°C 下，即在低于锑的熔点的温度下合成的产物。正如从图 2 和 3 所见，在 850°C 下合成的颗粒表面光滑并且具有小的比表面积，而在 550°C 下合成的颗粒由小的一次颗粒的聚集体 (二次颗粒) 构成并且具有大的比表面积。

根据本发明，当电池是可充电非水电解质电池时，使用碱金属 (例如锂) 预先包含在其中的材料例如 LiCoO_2 、 LiMnO_2 或 LiNiO_2 作为正极，可允许在电池的初始充电时碱金属 (例如锂) 能够从正极迁移到本发明的

材料，并且此后使本发明的材料能够可逆地嵌入和释放碱金属，从而起可充电电池的负极的作用。而且，为了稳定充电-放电循环，甚至在含碱金属的材料用作正极时，也优选使用含碱金属的材料作为负极活性材料。当预先没有包含碱金属的材料例如 CoO_2 、 MnO_2 或 NiO_2 用作正极活性材料时，可以采用一种方法：预先包含碱金属的材料用作负极活性材料，或另一方面，使用根据本发明的无碱金属的材料和碱金属材料的层叠体来电化学地制造含碱金属的材料。

当该电池是具有非水电解质的原电池时，优选使用预先不包含碱金属的材料作为正极，同时使用含碱金属的材料用作负极。

负极活性材料优选具有在 $0.1\text{--}100\ \mu\text{m}$ 范围内的平均粒径（二次颗粒的平均粒径）。

通过把原材料粉末混合在一起来提供预定化学计量数量比，并且在 $400\text{--}1200^\circ\text{C}$ 的温度下在惰性气氛、还原气氛或真空中热处理该混合物，来制备负极活性材料。当在低于 400°C 的温度下进行热处理时，用于反应制造化合物所需的时间长，生产率差。另一方面，高于 1200°C 的高温由于具有高蒸汽压的成分例如锑的蒸发而导致极大散失，结果与粉末混合在一起时相比组成发生明显变化。

在此可使用的导电剂包括例如乙炔黑、碳黑和石墨。

在此可使用的粘合剂包括聚四氟乙烯（PTFE）、聚偏二氟乙烯（PVdF）、氟橡胶、乙烯-丁二烯橡胶（SBR）和羧甲基纤维素（CMC）。

负极活性材料、导电剂和粘合剂的混合比率优选是 70-95wt% 的负极活性材料：0-25wt% 的导电剂：2-10wt% 的粘合剂。

4) 非水电解质

在此可使用的非水电解质包括将电解质溶解在非水溶剂中制备的液体电解质，通过把非水溶剂和电解质引入到聚合物材料中制备的聚合物凝胶状电解质，只含有电解质的聚合物固体电解质和锂离子传导无机固体电解质。

在锂电池中通过把作为电解质的锂盐溶解在非水溶剂中制备的非水电解质可以用作液体电解质。在这种情况下，优选选择主要由环状碳酸酯

例如碳酸亚乙酯（EC）或碳酸亚丙酯（PC）组成的非水溶剂，或主要由环状碳酸酯和粘度小于环状碳酸酯的非水溶剂（此后称为“第二溶剂”）构成的混合溶剂所组成的非水溶剂。

第二溶剂的例子包括：直链碳酸酯例如碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯； γ -丁内酯；乙腈；丙酸甲酯；丙酸乙酯；环醚例如四氢呋喃和2-甲基四氢呋喃；直链醚例如二甲氧基乙烷和二乙氧基乙烷。

碱金属盐，特别是锂盐可用作电解质。锂盐包括六氟磷酸锂（ LiPF_6 ）、氟硼酸锂（ LiBF_4 ）、六氟砷酸锂（ LiAsF_6 ）、高氯酸锂（ LiClO_4 ）和三氟甲烷磺酸锂（ LiCF_3SO_3 ）。在它们当中，特别优选六氟磷酸锂（ LiPF_6 ）和氟硼酸锂（ LiBF_4 ）。电解质在非水溶剂中的溶解度最好是0.5-2.0摩尔/升。

通过把溶剂和电解质溶解在聚合物材料中以形成凝胶来制备凝胶状电解质。在此可使用的聚合物材料包括聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚偏二氟乙烯（PVdF）和聚环氧乙烷（PEO），或构成上述聚合物的单体与其它单体的共聚物。

通过把电解质溶解在聚合物材料中形成固体来制备固体电解质。在此可使用的聚合物材料包括聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯（PVdF）和聚环氧乙烷（PEO），或构成上述聚合物的单体与其它单体的共聚物。无机固体电解质包括含锂的陶瓷材料。其中， Li_3N 、 Li_3PO_4 - Li_2S 玻璃等可称为无机固体电解质。

在图1中，表示本发明的一个实施例，其中本发明应用于圆柱形非水电解质电池。类似地，本发明还能应用于其它形状的电 池，例如，具有非水电解质的多边形电池和具有非水电解质的钮扣电池。容纳在电池外壳中的电极组不限于螺旋形，并且可以通过把一个放在另一个上来层叠多个单元而制备的层叠体形式，每个单元由依次层叠的正极、隔板和负极组成。

例子

将参照图1描述本发明的例子。然而，应当注意，本发明不限于这些例子，各种变形和改变都将落在本发明的范围内。

例子 1

〈正极的制备〉

把作为正极活性材料的 91wt% 锂钴氧化物 (LiCoO_2) 粉末、2.5wt% 乙炔黑、3wt% 石墨和 4wt% 聚偏二氟乙烯 (PVdF) 加入 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶液中并且混合。该混合物涂覆在作为集电体的 $15\mu\text{m}$ 厚的铝箔上。干燥已涂覆过的铝箔, 接着挤压制备成电极密度 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 的正极。

〈负极的制备〉

把纯度 99%、平均粒径 $20\mu\text{m}$ 的镍粉, 纯度 99%、平均粒径 $20\mu\text{m}$ 的锰粉和纯度 99.9%、平均粒径 $20\mu\text{m}$ 的锑粉混合在一起, 提供 2: 1: 1 的原子当量比。用 V 混合器彻底搅拌该混合物。把彻底搅拌过的混合粉末充填到氧化铝坩埚内, 然后在 600°C 下在氩气流中热处理 120 小时, 从而使这些粉末相互反应。用 XRD 分析热处理得到的材料。结果, 仅观察到属于 Cu_2MnAl 结构的 Ni_2MnSb 相的峰, 表明该材料由单相 Ni_2MnSb 构成。在玛瑙研钵中研磨作为聚集体的反应产物以制备平均粒径 $20\mu\text{m}$ 的 Ni_2MnSb 粉末。把 5wt% 石墨、3wt% 乙炔黑、7wt% PVdF 和 NMP 溶液加入 85wt% Ni_2MnSb 粉末中并混合。把该混合物涂覆在 $12\mu\text{m}$ 厚铜箔的集电体上。干燥已涂覆过的铜箔, 接着挤压制备成负极。

〈电极组的制备〉

以一个在另一个上面的次序层叠正极、聚乙烯多孔膜形成的隔板、负极和隔板, 螺旋卷绕该层叠体, 使负极位于最外面。由此制备一组电极。

〈非水电解溶液的制备〉

把六氟磷酸锂 (LiPF_6) 溶解在碳酸亚乙酯 (EC) 和碳酸甲乙酯 (MEC) 组成的混合溶剂 (混合体积比 1: 2) 中成为浓度 1.0 摩尔/升, 制备得非水电解质。

把电极组和电解溶液容纳在端部封闭的圆柱形不锈钢外壳中, 装配成具有非水电解质的圆柱形可充电电池, 如图 1 所示。

例子 2-35 和比较例子 1-12

除了使用表 1 中描述的负极活性材料代替例子 1 中的负极活性材料

外, 重复例子 1 的步骤。这样, 装配例子 2-35 和比较例子 1-12 的可充电非水电解质电池。

对于例子 1-35 和比较例子 1-12 的电池进行 0.5C 恒电压 (3.5V) 充电 3 小时, 然后测定在 0.5C 放电下的容量 (放电截止电压=2.0V)。容量降低到第一循环容量的 80%所需的循环次数确定为循环寿命。结果总结在表 1 中。

表 1

例子 比较例	负极活 性材料	放电容量, mAh	循环寿命, 次数
Ex. 1	Ni ₂ MnSb	850	530
Ex. 2	Co ₂ MnSb	700	570
Ex. 3	Ni ₂ MnSb _{0.8} Bi _{0.2}	870	500
Ex. 4	Co ₂ MnSb _{0.8} Bi _{0.2}	720	510
Ex. 5	Ni ₂ MnSb _{0.8} P _{0.2}	780	520
Ex. 6	Co ₂ MnSb _{0.8} P _{0.2}	700	550
Ex. 7	Ni ₂ MnSb _{0.8} Al _{0.2}	710	520
Ex. 8	Co ₂ MnSb _{0.8} Al _{0.2}	700	540
Ex. 9	Ni ₂ MgSb	800	500
Ex. 10	Co ₂ MgSb	700	525
Ex. 11	FeVSb	1000	500
Ex. 12	NiTiSb	1000	520
Ex. 13	CoTiSb	1000	500
Ex. 14	NiNbSb	900	510
Ex. 15	CoNbSb	900	500
Ex. 16	NiVSb	1000	510
Ex. 17	CoVSb	1000	500
Ex. 18	CuMgSb	1000	470
Ex. 19	NiMnSb	1200	500
Ex. 20	CoMnSb	1200	490
Ex. 21	NiMgSb	1100	480
Ex. 22	CoMgSb	1100	475
Ex. 23	NiTiSn	1200	490
Ex. 24	CoTiSn	1200	480
Ex. 25	NiTiSn _{0.8} Si _{0.2}	1100	480
Ex. 26	CoTiSn _{0.8} Si _{0.2}	1100	460
Ex. 27	NiTiSn _{0.8} Ge _{0.2}	1150	490
Ex. 28	CoTiSn _{0.8} Ge _{0.2}	1150	470
Ex. 29	LiNi ₂ MnSb	1100	550

Ex.30	$\text{Li}_{0.1}\text{Co}_2\text{MnSb}$	900	600
Ex.31	Ni_3Sn	800	500
Ex.32	Co_3Sn	700	550
Ex.33	Mn_3Si	700	500
Ex.34	Fe_3Si	800	450
Ex.35	Fe_3Al	700	450
Comp.Ex. 1	Al	1000	150
Comp.Ex. 2	Sn	1300	100
Comp.Ex. 3	SnO	780	50
Comp.Ex. 4	SnO_2	700	80
Comp.Ex. 5	Sb	1200	120
Comp.Ex. 6	Bi	1200	150
Comp.Ex. 7	Li	1400	80
Comp.Ex. 8	Li-Al	1200	120
Comp.Ex. 9	NiSi_2	1300	50
Comp.Ex.10	CoSi_2	1200	75
Comp.Ex.11	Mg_2Si	1600	30
Comp.Ex.12	Mg_2Sn	1500	35

Ex.=例子; Comp.Ex.=比较例

从结果显而易见, 根据本发明的负极活性材料能提供具有高容量并且同时具有优良的充电-放电循环寿命特性的可充电非水电解质电池。

如上所述, 本发明能够提供在放电容量和使用寿命两方面改进, 即具有高的放电容量且同时具有延长的使用寿命的非水电解质电池。

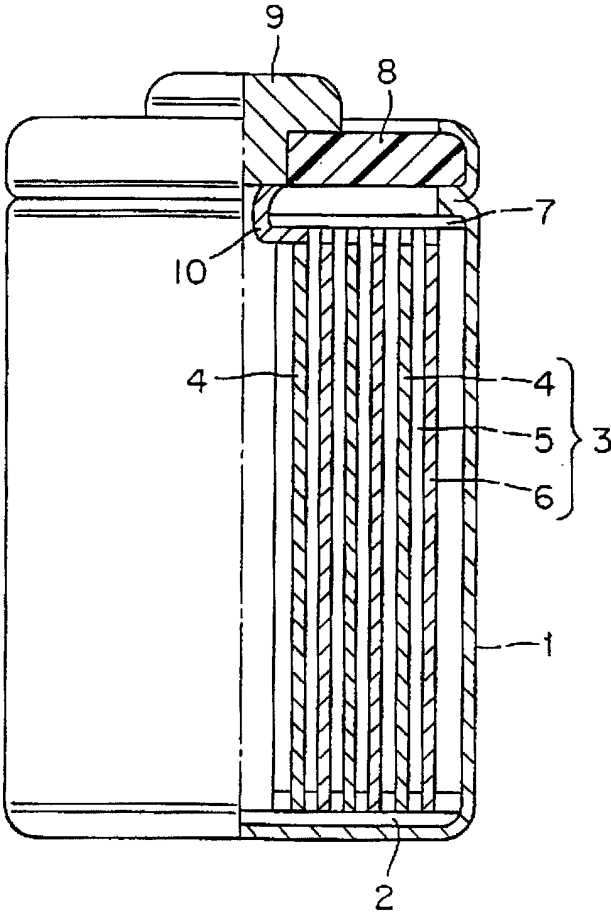


图 1

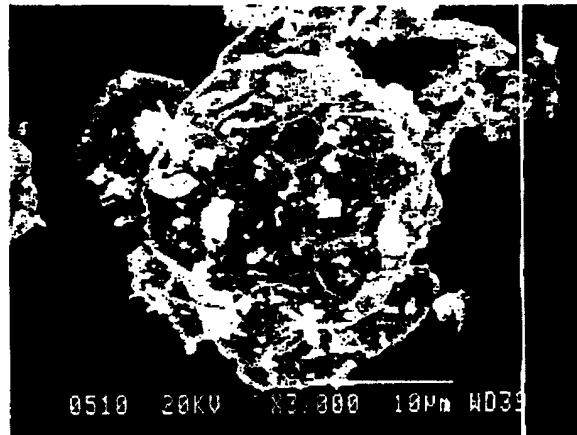


图 2

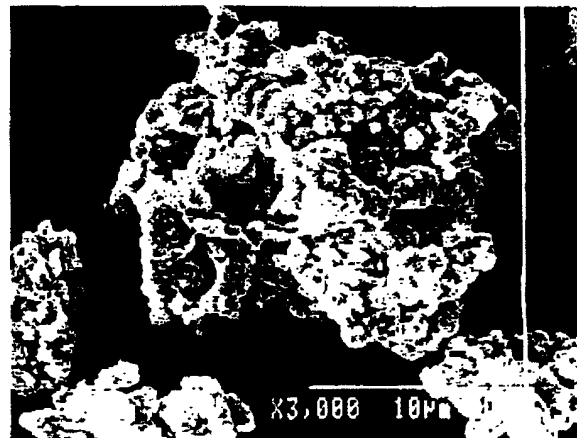


图 3