[19]中华人民共和国国家知识产权局

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

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95118315.X

[45]授权公告日 2002 年 5 月 22 日

[11]授权公告号 CN 1085420C

[22]申请日 1995.11.15
[21]申请号 95118315.X
[30]优先权
[32]1994.11.15 [33]JP [31]94/306831
[73]专利权人 日本电池株式会社
地址 日本京都市
[72]发明人 吉田浩明
[56]参考文献

EP 0201038A1	1986.11.12	H01M10/40
EP 0520667A1	1992.12.30	H01M4/58

审查员 刘玉华

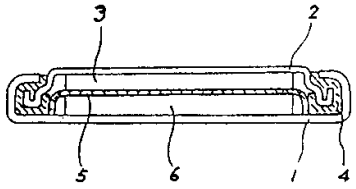
[74]专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司
代理人 王达佐

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 非水电解质二次电池

[57]摘要

在非水电解质二次电池中，可以有效地抑制由于电解液 的分解引起的电池容量下降，它是通过将作为负极的碳材料 的至少一部分表面用分子量 52 以上的烷醇锂化合物被覆来 完成的。



ISSN1008-4274

权利要求书

1. 非水电解质二次电池，它是由吸收、放出锂离子的碳材料制成的负极、正极、非水电解质构成，其特征在于上述碳材料的至少一部分表面用分子量52以上的烷醇锂化合物被覆。

2. 按权利要求1所述的非水电解质二次电池，其特征在于上述的碳材料的至少一部分表面用分子量74以上的烷醇锂化合物被覆。

3. 按权利要求1所述的非水电解质二次电池，其特征在于上述烷醇锂化合物是二醇类二锂盐。

4. 按权利要求1所述的非水电解质二次电池，其特征在于上述烷醇锂化合物是三醇类三锂盐。

5. 按权利要求1所述的非水电解质二次电池，其特征在于上述烷醇锂化合物的量是上述碳材料的0.1～10重量%。

6. 按权利要求1所述的非水电解质二次电池，其特征在于上述烷醇锂化合物的量是上述碳材料的0.5～5重量%。

10·1·30

说　明　书

非水电解质二次电池

本发明涉及作为驱动电子设备用电源及存储保持电源、或电动汽车及电力存储用电源，且具有高能量密度和可靠性高的非水电解质二次电池。

随着电子设备要求小型、轻量化，对于作为其电源的电池，迫切要求开发小型、轻量化且有高能量密度，并可反复充放电的二次电池。另外，由于存在大气污染及二氧化碳增加等环境问题，希望电动汽车尽快地实用化，同时，希望开发出具有高效率、高输出功率、高能量密度、量轻等特点的优良的二次电池。作为满足这些要求的二次电池，使用非水电解质的电池，由于具有以往水溶液电解液电池的数倍能量密度，所以可期待其实用化。

对于非水电解质二次电池的正极活性物质，研究了以二硫化钛为主的锂钴复合氧化物、尖晶石型锂锰氧化物，五氧化钒及三氧化钼等各种物质。其中，由于锂钴复合氧化物（$LiCoO_2$）及尖晶石型锂锰氧化物（$LiMn_2O_4$），能以 4V（Li/Li^+）以上极高的电位进行充放电，所以作为正极用时，可制成具有高放电电压的电池。

对于非水电解质二次电池的负极活性物质，研究了以金属锂为主的可吸收、放出锂的 Li—Al 合金及碳材料等各种

物质，其中，碳材料具有可制得周期寿命长的电池的优点。

但是，在这种电池中，由于是以具有低电位的锂作为负极活性物质，另一方面，正极使用具有高电位的金属氧化物，这样在负极、正极上，存在着容易分解电解液的情况。因此，在选择电解液时，需要考虑这些问题，并提出了可使用的各种电解液。其中大多数是在作为溶剂的碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、γ—丁内酯、环丁砜等的高介电常数溶剂中混合了1，2—二甲氧基乙烷、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯等低粘度溶剂而制成的。

另一方面，作为溶质，一般可使用高氯酸锂、三氟甲磺酸锂、六氟磷酸锂等。其中，六氟磷酸锂，由于其安全性高且溶解的电解液的离子电导率高，所以近年被广泛使用着。

可是，使用上述电解液，若使用碳材料作为负极，在初期充电时，由于随着在负极表面产生气体，电解液发生还原分解反应，所以存在着电池容器膨胀、电池容量降低的问题。这种反应在电池的充电初期发生，当充电进行时，则停止发生气体，并向负极的碳进行充电反应。这可认为在充电的初期，在碳材料表面，发生电解液的电解聚合反应，在碳表面形成聚合物被膜。当形成一定程度的被膜时，由于其被膜的导电性差，抑制了电解聚合反应，只进行原来的锂离子的充电反应。但是，在充电的初期，由于锂离子被聚合反应消耗，不能有效地用于充电反应，所以电池的容量变小。

本发明是在具有吸收、放出锂离子的碳材料组成的负极、正极及非水电解质的二次电池中，用分子量52以上的烷

醇锂化合物被覆上述碳材料的至少一部分表面，从而解决了上述问题。

如上所述，用这种电池时，电解液容易发生分解反应，这是使电池性能劣化的主要原因。但是，当电池的负极用分子量74以上的烷醇锂化合物被覆碳材料的至少一部分表面时，可发现能抑制电解液的分解。在碳材料充电的初期电解聚合反应中，在碳材料表面产生何种的被膜还不完全清楚。因此，本发明的作用也是不能推测的，但是可认为烷醇锂被覆在碳材料的表面，妨碍了其与溶剂的接触，使聚合反应的平衡常数及速度发生了变化。

图1表示作为非水电解质二次电池例子的钮扣电池的内部构造。

以下，用适当的实施例，说明本发明，但只要不超过本发明的范围，不限于以下的实施例。

正极是将锂钴复合氧化物($LiCoO_2$)和作为导电剂的石墨粉末及作为粘合剂的氟树脂粉末，以90：3：7的重量比充分混合后，加压成形而成。负极是将碳粉末和作为粘合剂的氟树脂粉末，以91：9的重量比充分混合后，加压成形而成。上述负极在760mmHg下，减压含浸1,2—乙二醇二锂盐的1,2—乙二醇溶液后，将其进行干燥，在碳材料表面上，形成1,2—乙二醇二锂盐的被覆膜。另外，在上述处理中，调节成烷醇锂对于碳材料的重量%约为1%的溶液。

图1是电池的纵剖面图。在该图中，1是冲压加工不锈钢(SUS316)钢板兼作正极端子的外壳，2是冲压加工不锈钢

(SUS316)钢板兼作负极的封口板，在其内壁连接负极 3。5 是由含浸了非水电解质的聚丙烯组成的隔板，6 是正极。电池是通过将兼作正极端子的外壳 1 的开口端部向内方铆接，通过垫片 4 拧紧兼作负极端子的封口板 2 的外周来进行密闭封口的。

对于非水电解质，是使用在以体积比 1：1 的比例混合碳酸乙烯酯及碳酸二甲酯的有机溶剂中，以 1 摩尔/升的浓度溶解六氟磷酸锂而制成的。在电池中，注入 150μl 的上述电解液。该电池的大小，直径为 20mm、高为 2mm。以这样制成的电池作为本发明电池(A)。

在上述实施例中，除了分别使用 1,3—丙二醇二锂盐、丙三醇三锂盐，1,2,6—己三醇三锂盐代替 1,2—乙二醇二锂盐，分别使用 1,3—丙二醇，丙三醇，1,2,6—己三醇代替 1,2—乙二醇之外，其它相同，作成与本实施例完全相同结构的本发明电池，分别作为电池(B)、(C)、(D)。

为了比较，除了不将碳材料浸渍在烷醇锂的醇溶液中之外，其它相同，作成与本发明电池结构相同的比较电池作为电池(1)。进而，在上述实施例中，除了使用甲醇锂及乙醇锂代替 1,2—乙二醇二锂盐，使用甲醇及乙醇代替 1,2—乙二醇之外，其它相同，作成与本实施例结构相同的比较电池，分别作为电池(2)及(3)。

接着，在温度 25℃的恒温槽中，将这些电池，在 2.0mA 的恒定电流下，充电直到端子电压达 4.2V 为止，接着，同样地在 2.0mA 的恒定电流下，放电直到端子电压达 3V 为止。

将各试验电池的放电容量表示在表 1 中。

表 1

电池	化合物的分子量	电池的放电容量(mAh)
1	——	20.5
2	38	20.3
3	52	20.4
A	74	21.8
B	88	21.3
C	110	23.9
D	152	23.7

如表 1 结果表明，用超过分子量 52 的烷醇锂被覆碳材料表面的本发明电池(A)、(B)、(C)及(D)，与比较电池(1)、(2)及(3)相比较，放电容量大。这可认为由于用分子量超过 52 的烷醇锂被覆在碳材料表面，抑制了电解液的分解反应的缘故。

在上述实施例中已经说过，烷醇锂对于碳材料的重量百分比约为 1%，但对此没有特别的限制，优选的是 0.1～10 重量%的范围，更优选的是 0.5～5 重量%的范围。添加量不足 0.5 重量%时，随着添加量的减少效果慢慢下降，添加量超过 5 重量%以上时，随着添加量的增加电池的内阻慢慢增大。

在上述实施例中已经说过，作为正极活性物质使用锂钴复合氧化物，但是也可以全用以锂镍复合氧化物($LiNiO_2$)、二硫化钛为主的二氧化锰、尖晶石型锂锰化合物($LiMn_2O_4$)、五氧化钒及三氧化钼等。另外，在上述实施例中说明了用石墨作为负极，但是使用低结晶性的碳材料也可以得到同样的效果。

对于有机溶剂及溶质基本上也无限制。只要是以往锂电池使用的，就可以得到与本发明相同的效果。例如作为溶剂可以使用在碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、γ—丁内酯、环丁砜等的高电解常数溶剂中，混合 1,2—二甲氧基乙烷、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、甲酸甲酯等的低黏度溶剂。作为电解质可以使用高氯酸锂、六氟砷酸钠、四氟硼酸钠、三氟甲磺酸锂等的一种以上物质。

上述实施例中所涉及的电池均是硬币形电池，但作成圆筒形、方形或纸形电池也适于本发明，可以得到同样的效果。

如上所述，在具有由吸收、放出锂离子的碳材料构成的负极、正极、非水电解质的二次电池中，通过将上述的碳材料的至少一部分表面用分子量 52 以上的烷醇锂化合物被覆，可以有效地抑制由于电解液的分解而引起的电池容量下降。

说 明 书 附 图

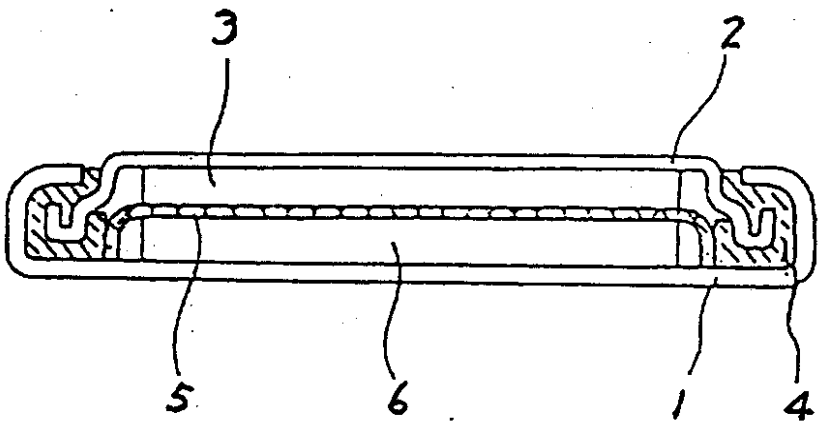


图 1