

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
H01M 4/50
H01M 10/40



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00106413.4

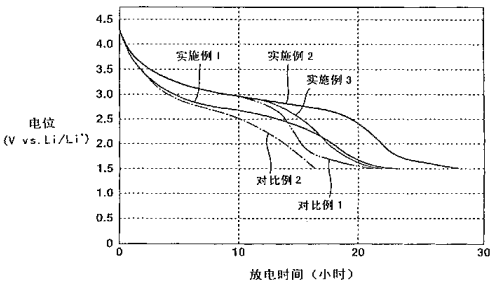
[45] 授权公告日 2004 年 6 月 2 日 [11] 授权公告号 CN 1152445C

[22] 申请日 2000.2.24 [21] 申请号 00106413.4 [30] 优先权 [32] 1999. 2. 24 [33] JP [31] 046947/1999 [71] 专利权人 索尼株式会社 地址 日本东京 [72] 发明人 山浦洁 审查员 黄宇晴	[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 龙传红
--	---

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 2 页

[54] 发明名称 非水电解液电池
[57] 摘要

一种非水电解液电池，包括含过渡金属复合氧化物的正极，面对正极配置并且含金属锂、锂合金或者能够掺杂和不掺杂锂的碳材料的负极，和位于正极和负极之间的非水电解液。过渡金属复合氧化物是锂和锰的复合氧化物，表示通式是 $\text{LiMn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_2$ ， $0 < y < 1$ 。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种非水电解液电池, 包括:
含过渡金属复合氧化物的正极;
面对所述正极配置并且含金属锂、锂合金或者能够掺杂和去掺杂锂的碳材料的负极; 和
位于所述正极和负极之间的非水电解液;
所述过渡金属复合氧化物是锂和锰的复合氧化物, 表示通式是
 $\text{LiMn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_2$, $0 < y \leq 0.35$;
所述非水电解液是在非质子非水溶剂中溶解锂盐获得的溶液, 所述锂盐为 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$.
2. 根据权利要求1的非水电解液电池, 其中, 所述非质子非水溶剂是介电常数 $\epsilon > 20$ 的溶剂和/或室温下粘度 $\eta < 0.8\text{cP}$ 的溶剂.
3. 根据权利要求2的非水电解液电池, 其中, 所述介电常数 $\epsilon > 20$ 的溶剂是选自碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)、 γ -丁内酯(GBL)和碳酸亚乙烯酯(VC)之中的至少一种.
4. 根据权利要求2的非水电解液电池, 其中, 所述室温下粘度 $\eta < 0.8\text{cP}$ 的溶剂是选自二乙氧基乙烷(DEE)、四氢呋喃(THF)、2-甲基四氢呋喃(2MeTHF)、1,3-二噁烷(DOL)、乙酸甲酯(MA)、丙酸甲酯(MP)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸甲乙酯(EMC)之中的至少一种.
5. 一种非水电解液电池, 包括:
含过渡金属复合氧化物的正极;
面对所述正极配置并且含金属锂、锂合金或者能够掺杂和去掺杂锂的碳材料的负极; 和
位于所述正极和负极之间的隔板和非水电解液;
所述过渡金属复合氧化物是锂和锰的复合氧化物, 表示通式是 $\text{LiMn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_2$, $0 < y \leq 0.35$;
所述非水电解液是在非质子非水溶剂中溶解锂盐获得的溶液, 所述锂盐为 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$.
6. 根据权利要求5的非水电解液电池, 其中, 所述非质子非水溶剂是介电常

数 $\epsilon > 20$ 的溶剂和/或室温下粘度 $\eta < 0.8\text{cP}$ 的溶剂。

7. 根据权利要求6的非水电解液电池, 其中, 所述介电常数 $\epsilon > 20$ 的溶剂是选自碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)、 γ -丁内酯(GBL)和碳酸亚乙烯酯(VC)之中的至少一种。

8. 根据权利要求6的非水电解液电池, 其中, 所述室温下粘度 $\eta < 0.8\text{cP}$ 的溶剂是选自二乙氧基乙烷(DEE)、四氢呋喃(THF)、2-甲基四氢呋喃(2MeTHF)、1,3-二噁烷(DOL)、乙酸甲酯(MA)、丙酸甲酯(MP)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸甲乙酯(EMC)之中的至少一种。

非水电解液电池

发明领域

本发明涉及非水电解液电池，该电池具有正极、负极和位于正极和负极之间的非水电解液。

背景技术

近年来，随着各种电子设备的快速发展，在可再充电二次电池的领域正在进行各种研究，因为这种电池可以方便地长时间经济地使用。典型的二次电池有铅蓄电池、碱蓄电池和锂二次电池。其中，锂二次电池是优异的二次电池，其具有高输出或高能量密度的优点。

这些锂二次电池由可逆吸入和放出的锂离子、配置在正极和负极之间的隔板以及非水电解液组成。通常，用做负极活性材料的有层状导电高分子材料、碳材料或掺有金属锂、锂合金或锂的金属氧化物。

另一方面，金属氧化物、金属硫化物或聚合物用做正极活性材料。例如已经提出，无锂化合物如 TiS_2 、 MoS_2 、 NbSe_2 或 V_2O_5 ，或者含锂复合材料如 LiMO_2 ，其中 $\text{M}=\text{Co}$ 、 Ni 、 Mn 或 Fe 。这些化合物也可以组合使用。

作为非水电解液，采用在非质子有机溶剂、例如碳酸亚丙酯中溶解锂盐获得的溶液。

作为隔板，采用高分子薄膜，例如聚丙烯薄膜。从锂离子导电率和能量密度出发，隔板应尽可能地薄。从实用出发，隔板厚度一般不大于 $50\mu\text{m}$ 左右。

虽然锂二次电池的趋势是高容量，但是现在对电池材料的选择更关注的是降低成本。虽然众所周知尖晶石结构氧化锰是用于正极的氧化锰，但是尖晶石氧化锰的理论容量在 150mAh/g 的数量级，低于 LiCoO_2 的理论容量 274mAh/g 。为此，对理论容量与 LiCoO_2 的幅度数量级相同的、由 LiMnO_2 代表的复合氧化物的研究日益活跃。

根据合成时的温度，报道了高温型 LiMnO_2 (R. Hoppe, G. Brachtel 和 M. Jansen, Z. Anorg. Allg. Chemie, 417, 1 (1975))，还报道了低温型 LiMnO_2 (T. Ohzuku, A. Ueda 和 T. Hirai (Chem. Express. 7, 193 (1992)))，作为由 LiMnO_2 代表的复合氧化物。

虽然高温型 LiMnO_2 和低温型 LiMnO_2 两者具有 300mAh/g 数量级的理论容量，

但是如果这些 LiMnO_2 化合物用于实际非水电解液电池,则实际容量小于理论容量,这是因为对电解质可能稳定存在的电位区有限制。

例如,实际非水电解液电池中的充电容量,据说对于高温型 LiMnO_2 和低温型 LiMnO_2 分别是 150mAh/g 和 200mAh/g 。对于放电容量,对于不低于 1.5V 的电位区,其低至 50mAh/g 以下,因为在充电/放电过程中 LiMnO_2 化合物不可避免地发生结构改性。

虽然高温型 LiMnO_2 和低温型 LiMnO_2 的充电容量不同,如果化合物氧化至 4.5V 左右的电位,则放电容量变得极小。在这种情况下需要提高 LiMnO_2 化合物的放电容量。

发明内容

因此,本发明的目的在于提供一种非水电解液电池,其用做正极的锂锰氧化物的容量得以提高。

本发明提供一种非水电解液电池,包括含过渡金属复合氧化物的正极,面对正极配置并且含金属锂、锂合金或者能够掺杂和去掺杂锂的碳材料的负极,和位于正极和负极之间的非水电解液。过渡金属复合氧化物是锂和锰的复合氧化物,表示通式是 $\text{LiMn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_2$, $0 < y < 1$ 。

根据本发明,在本发明的非水电解液电池中,在 LiMnO_2 中添加B获得的 $\text{LiMn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_2$ 用做正极, LiMnO_2 被稳定从而实现大容量。

亦即,根据本发明,其中部分Mn被B置换的锂锰氧化物($\text{LiMn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_2$)用做正极的活性材料,可以实现大容量非水电解液电池。

附图说明

图1是根据本发明的非水电解液电池结构的剖面示意图。

图2是实施例制备的电池放电时间与电池电压之间的关系曲线。

具体实施方式

参见附图,以下将详细说明本发明的优选实施例。

图1展示了根据本发明的非水电解液电池的示意结构。这种非水电解液电池1包括负极2,用于容纳负极2的负极外壳3,正极4,用于容纳正极4的正极外壳5,配置在正极4和负极2之间的隔板6,和绝缘密封垫7。非水电解液溶液充入负极外壳3和正极外壳5。

负极2例如由金属锂箔制成,用做负极的活性材料。如果能够掺杂和去掺杂锂的碳材料用做负极的活性材料,则负极包括负极的集电器和形成其上的用于负

极的活性材料层, 集电器例如由铜箔制成。这种层含有用于负极的活性材料。

能够掺杂和去掺杂锂的材料可以列举出热解碳, 碳黑, 例如焦炭或乙炔黑, 碳材料, 例如石墨, 难以石墨化的碳, 玻璃碳, 活性炭, 碳纤维, 烧结的有机高分子材料, 烧结的咖啡豆, 烧结的纤维素, 或烧结的竹, 和导电聚合物, 例如金属锂、锂合金或多炔。特别是, 在上述碳材料之中, 石墨或非石墨化的碳呈现作为负极材料极为有效的特性, 因此提供了高容量电池。

负极外壳 3 容纳负极 2, 并且用做非水电解液电池 1 的外负极。

正极 4 包括正极集电器, 其上形成有正极活性材料层。这种层含有正极活性材料。在这种非水电解液电池 1 中, 通式为 $\text{LiMn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_2$ 的锂锰氧化物由上述高温 LiMnO_2 添加硼 B 组成, 用做正极活性材料。

由于低温 LiMnO_2 是在原子扩散速率极小的温度区合成的, 所以难以用其它不同元素置换低温 LiMnO_2 的部分元素, 以致极难改善材料。

另一方面, 由于高温 LiMnO_2 是在不低于 800°C 的高温合成的, 所以可知原子扩散速率高, 以致可相对容易地用其它不同元素置换 LiMnO_2 的部分构成元素。

本发明人坚持把研究进行到能够改善 LiMnO_2 的容量的不同元素, 并且达到了用 B 置换 LiMnO_2 中的部分 Mn 提供 $\text{LiMn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_2$ 的程度。

通过加热随后慢速冷却而合成的高温 LiMnO_2 , 是具有斜方晶构和空间组 Pnmm 的高度结晶化合物。另一方面, 通过在空气中加热随后快速冷却而合成的高温 LiMnO_2 具有斜方晶构, 如上所述的高温 LiMnO_2 。但是, 与上述 LiMnO_2 相比, 通过加热随后慢速冷却而合成的高温 LiMnO_2 具有呈现受扰的晶构, 这是因为由于升温而引起的原子扰动被冻结。

目前已知, LiMnO_2 用做锂电池或锂离子电池的正极活性材料时, 如果晶构被扰动, 则电池具有较高容量。

本发明人假设, 通过把所谓的玻璃质元素例如硼 B 引入 LiMnO_2 , 在其晶构中呈现扰动, 其中晶构扰动保持在冻结状态的亚稳态 LiMnO_2 可以进一步稳定。这种假设产生了本发明的概念。

通过对 LiMnO_2 置换部分 B, 提供 $\text{LiMn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_2$, 可以获得比传统的 LiMnO_2 更稳定、容量更大的锂锰氧化物。通过采用这种 $\text{LiMn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_2$ 作为正极的活性材料, 可以提高非水电解液电池 1 的容量。

$\text{LiMn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_2$ 中 Mn 和 B 之间的比例为 $(1-y)/y$, 其中 y 是 $0 \leq y \leq 0.35$ 。由于 B 是非导电元素,

对氧化或还原无贡献，与 Mn 不同，如果 y 大于 0.35，则非水电解液电池 1 的容量降低，因为 $\text{LiMn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_2$ 中的非导电部分增大。通过把比例 y 选取为 $0 < y \leq 0.35$ ，可以把 $\text{LiMn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_2$ 的晶构稳定在扰动状态，于是能够提高非水电解液电池 1 的容量。

作为正极活性材料层中所含的粘合剂，可以使用这类非水电解液电池的正极活性材料层的粘合剂所经常使用的公知树脂材料，例如聚偏氟乙烯。

正极外壳 5 容纳正极 4，还用做非水电解液电池 1 的外正极。

隔板 6 使正极 4 与负极 2 分隔，可以由经常用做这类非水电解液电池隔板的适当公知材料形成。

绝缘密封垫 7 配置在负极外壳 3 内成为一体。绝缘密封垫 7 用于防止充入负极外壳 3 和正极外壳 5 的非水电解液泄漏。

非水电解液可以是经常用做这类非水电解液电池的电解液的任何适当的电解液。非水电解液可以是在非质子非水溶剂中溶解锂盐获得的溶液，例如碳酸亚丙酯或碳酸二甲酯。

具有高介电常数（介电常数 $\epsilon > 20$ ）的非质子非水溶剂，可以列举出，碳酸亚乙酯（EC）、碳酸亚丙酯（PC）、碳酸亚丁酯（BC）、 γ -丁内酯（GBL）和碳酸亚乙烯酯（VC）。另一方面，具有低粘度（室温下粘度 $\eta < 0.8\text{cP}$ ）的非质子非水溶剂可以列举出，二乙氧基乙烷（DEE）、四氢呋喃（THF）、2-甲基四氢呋喃（2MeTHF）、1,3-二噁烷（DOL）、乙酸甲酯（MA）、丙酸甲酯（MP）、碳酸二甲酯（DMC）、碳酸二乙酯（DEC）和碳酸甲乙酯（EMC）。

可以选择采用具有高介电常数的非质子非水溶剂和具有低粘度的非质子非水溶剂，或者如果需要可以组合采用两种溶剂。特别是，通过组合使用这两种溶剂可以改善低温循环特性。

作为锂盐可以单独或组合使用 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 和 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 。

对本发明的非水电解液电池 1 的形状没有特别限制，电池可以是圆柱形、四方形、线圈形或钮扣形。而且，如果需要，非水电解液电池 1 可以是厚度薄或大尺寸。特别是圆柱形、四方形或薄型非水电解液电池，活性材料可以设置在正极和负极的带状集电器两表面上，集电器可以内置隔板卷绕，所得组件然后可以加工成非水电解液电池所需的形状，从而可以有效地利用单位体积的能

量。

在上述实施例中，非水电解液电池1采用非水电解液，作为非水电解液电池的实例。但是本发明并不限于这种构型，可以采用含膨胀溶剂的固体电解质或胶状固体电解质作为非水电介质。本发明还可以用于一次电池和二次电池。

制备采用本发明的非水电解液电池，评价其性能。

实施例1

首先，如下合成锂锰氧化物，其通式是 $\text{LiMn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_2$ ，作为正极的活性材料：

对于合成锂锰氧化物，采用 MnCO_3 、 Li_2CO_3 和 LiBO_2 分别作为锰、锂和硼原材料。称重各个化合物使其摩尔比Li: Mn: B是1.00: 0.95: 0.05，玛瑙研钵中充分混合，避免杂质。

上述粉末混合物成型为圆柱片，直径为15mm，厚度为5mm。接着，按10℃/分钟的升温速率把该片加热到1000℃，在此温度保持12小时，以便锂、锰和硼完全反应成为单相。然后在空气中室温中快速冷却和干燥该片，提供黑棕色粉末状锂锰氧化物。

然后，采用产生的锂锰氧化物作为正极活性材料，制备正极。为了制备正极，80wt%的如上所述获得的锂锰氧化物，和作为导电剂的15wt%的石墨、作为粘合剂的聚偏氟乙烯一起捏合，提供膏状正极混合物。作为上述石墨，采用RONZA Inc.的产品KS-15，平均颗粒尺寸是5-20μm。作为上述聚偏氟乙烯，采用ALDRICH Inc.的产品#1300。

如上所述获得的正极混合物涂敷在铝网上，铝网用做正极集电器。涂敷有正极混合物的铝网在干氩气流中于100℃干燥一小时。干燥之后，把铝网冲压成一定尺寸的盘，制备片状正极。每个片状正极承载60mg的正极活性材料。

通过把金属锂片冲压成与正极直径基本相同的盘，制备负极。

然后，在碳酸亚丙酯和碳酸二甲酯的等摩尔溶剂混合物中，按1M的浓度溶解 LiPF_6 ，制备非水电解液。

最后，如上所述制备的正极装入正极外壳，负极装入负极外壳，隔板装配在正负极之间。非水电解液充入正极外壳和负极外壳，通过对正负极外壳嵌缝来密封，制备2025型线圈状非水电解液电池。上述工艺步骤均在干燥气氛中进行。

实施例2

按与实施例1相同的方式制备非水电解液电池, 只是按Li: Mn: B=1.00: 0.80: 0.20 混合 MnCO_3 、 Li_2CO_3 和 LiBO_2 .

实施例3

按与实施例1相同的方式制备非水电解液电池, 只是按Li: Mn: B=1.00: 0.65: 0.35 混合 MnCO_3 、 Li_2CO_3 和 LiBO_2 .

对比例1

按与实施例1相同的方式制备非水电解液电池, 只是不使用 LiBO_2 , 按Li: Mn: B=1.00: 1.00: 0.00 混合 MnCO_3 和 LiCO_3 .

对比例2

按与实施例1相同的方式制备非水电解液电池, 只是按Li: Mn: B=1.00: 0.60: 0.40 混合 MnCO_3 、 LiCO_3 和 LiBO_2 .

如上所述制备的电池进行充电/放电测试, 评价其性能.

为了进行充电/放电测试, 对每个电池进行相对锂电位的初始充电, 电流密度是0.1mA/单元, 直到开路电压相对于锂电位达到 $4.5 \pm 0.05\text{V}$. 充电电池然后进行放电, 直到闭路电压达到1.5V. 实验中放电电流密度一直固定在0.1mA/单元.

针对实施例1和3以及对比例1和2的非水电解液电池, 图2展示了放电时间和电池电压(相对于金属锂电位)之间的关系.

图2展示了实施例1和3的电池, 其中正极的活性材料采用锂锰氧化物, $\text{LiMn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_2$ 的y取为 $0 < y \leq 0.35$, 电池电压下降适中, 而电池电压达到1.5V的时间长, 所以表明大的电池容量.

还可以见到, 对于对比例1的电池, 采用 LiMnO_2 但不含硼, 电池电压急剧下降, 而电池电压达到1.5V的时间短于实施例1和3的电池. 同样可见, 对于对比例2的电池, $\text{LiMn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_2$ 的y取为0.4, 电池电压达到1.5V的时间更短, 所以表明容量低.

从上述结果可知, 通过采用锂锰氧化物, $\text{LiMn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_2$ 的y取为 $0 < y \leq 0.35$, 可以获得容量大的非水电解液电池.

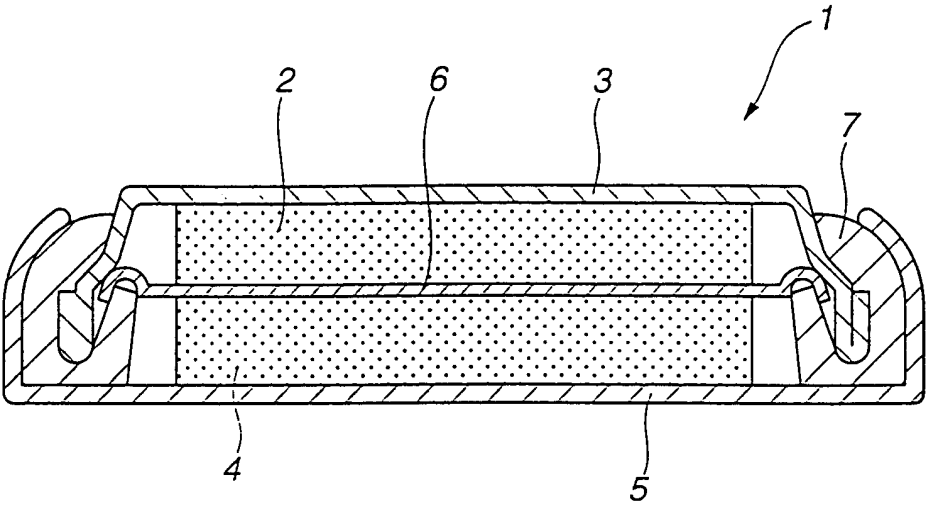


图 1

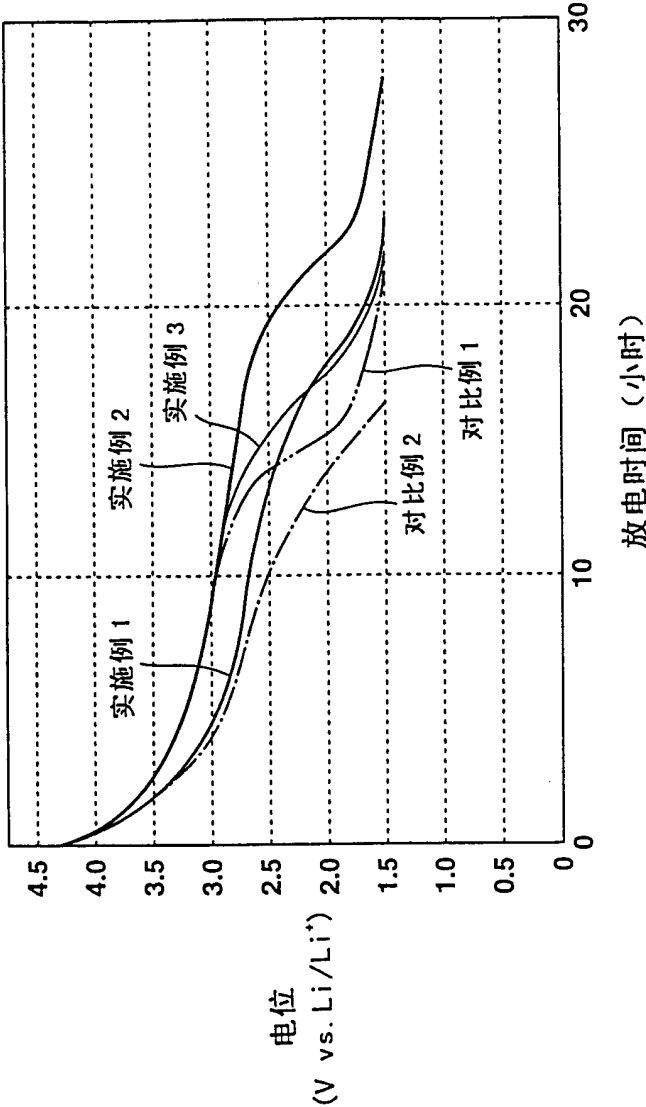


图 2