

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 4/36

H01M 10/36



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97111574.5

[45] 授权公告日 2003 年 12 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1132259C

[22] 申请日 1997.5.16 [21] 申请号 97111574.5

[30] 优先权

[32] 1996.5.17 [33] JP [31] 123437/1996

[32] 1996.8.29 [33] JP [31] 228964/1996

[71] 专利权人 索尼株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 山平隆幸 竹内由明 间间田纪雄

审查员 田 宏

[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

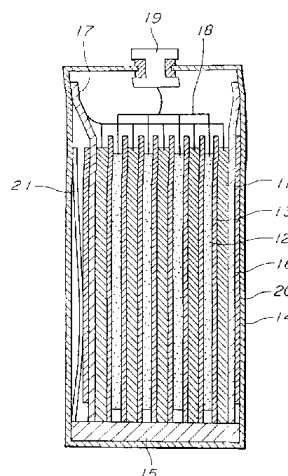
代理人 杨国旭

权利要求书 1 页 说明书 17 页 附图 3 页

[54] 发明名称 阳极材料,它的制作方法和使用这种
阳极材料的非水电解质电池

[57] 摘要

一种用于制作活性阳极物质的方法,包括一个制备步骤,以中间相碳作原料制备两种煅烧温度不同的碳质材料;一个混合步骤,以特定的比例混合两种碳质材料,把混合物变成粉粒,和把粉粒变成模压品;以及一个烧结步骤,在惰性气体气氛中或真空中,把模压品烧结成烧结体。



1. 一种用于制作活性阳极物质的方法，它包括：

5 一个制备步骤，使用中间相碳作原料，制备两种煅烧温度不同的碳质材料；

一个混合步骤，以特定的比例混合两种碳质材料，把此混合物变成粉粒，并把这些粉粒变成一种丸；和

一个烧结步骤，在惰性气体气氛中或真空中，把上述丸烧结成一种烧结体。

10 2. 一种活性阳极物质，通过采用如权利要求 1 的方法而制得。

3. 一种非水电解质蓄电池，包括：

一个含有一种活性阳极物质的阳极，该阳极物质采用如权利要求 1 的方法制得；

15 一个含有一种活性阴极物质的阴极，该阴极物质被表示成 Li_xMO_2 ，其中 M 表示一个或多个过渡金属，且 x 为 $0.05 \leq x \leq 1.10$ ，或表示成 LiMn_2O_4 ；以及

一种非水电解质溶液。

阳极材料, 它的制作方法 和使用这种阳极材料的非水电解质电池

5

技术领域

本发明涉及一种非水电解质蓄电池, 更具体地说, 涉及一种非水电解质蓄电池的活性阳极物质及其制作方法, 和一种含有阳极物质的非水电解质蓄电池。

10

背景技术

最近, 随着摄像机之类的便携式设备的普及, 以可再用蓄电池取代常规一次性电池的需求在不断增长。目前市场上销售的大多数蓄电池都是含有碱性溶液的镍镉电池。然而, 已难以进一步提高常规电池的能量密度, 因为它的电压只有大约 1.2V。还有另一问题: 当把它在室温下放置一个月时, 其自身放电率高达 20%。

15

为了解决这些问题, 已把研究引向一种非水电解质蓄电池, 它含有一种用作电解液的非水溶剂和一个用作阳极材料的轻金属(如锂), 借此把电压提高到 3V, 以提高其能量密度, 并降低其自身放电率。然而, 对于这类蓄电池, 用作阳极材料的金属锂在反复充电/放电的作用下会长出树枝状结晶突起, 这些枝状突起可能变得与阴极接触, 在电池内形成短路, 引起电池寿命缩短。这一问题妨碍着电池付诸实用。

20

为了解决这一问题, 已提出一种非水电解质蓄电池, 其中引入一种锂或类似金属和其他金属的合金用作阳极材料, 但对这种电池仍有同样的问题: 反复的充电/放电会使合金变成可导致电池寿命缩短的微细质点。

25

为了解决上述问题, 举例来说, 如日本未经审查的专利公布 No. 62-90863 中所透露, 已提出一种非水电解质蓄电池, 其中用一种焦炭之类的碳质材料作活性阳极物质。这种蓄电池没有上述问题, 对循环活化的耐久性极好。此外, 如本作者在日本未经审查的专利发布 No. 63-135099 中所透露, 当 $\text{Li}_x \text{MO}_2$ (其中 M 表示一种或多种过渡金属, x 是一个不小于 0.05 和不大于 1.10 的数) 被用作活性阳极物质时, 所得

30

到的非水电解质蓄电池将具有长寿命和高能量密度。

- 含有一种用作活性阳极物质的碳质材料的非水电解质蓄电池，同含有一种用作阳极活性物质的金属锂的蓄电池相比，它对循环活化的持久性与安全性更佳，但在能量密度方面不如后者。为了改善这一欠缺，已采取一些措施去改善装填密度，但在技术上仍有未解决的问题。

- 这种蓄电池在能量密度上较差的原因之一在于下述事实：它需要添加一种粘结剂，用于粘结起活性物质作用的粉末。也就是说，当使用碳质材料时，把一种象沥青之类的材料烧结和磨细或者把磨细后的材料重新烧结，以制出一种备用的粉末。然后，向这种粉末添加一种橡胶之类的粘结剂和一种分散剂，以制出一种料浆。把料浆涂到一种电收集体上，或者把它压制成丸，以制成阳极。这样，电极由三个部分组成：碳质材料，粘结剂，和电收集体。粘结剂一般按 3-20% 比率添加。粘结剂的数量限制着电池中活性物质的含量（装填密度），从而把限制加到了电池容量上。

15 发明内容

本发明作为对这些问题的一种补救提出，旨在提供一种活性阳极物质，使所得到的蓄电池具有一个高容量，仍然只需要通常使用的碳质材料；提供它的制作方法；并提供一种具有高能量密度和长寿命的非水电解质蓄电池。

- 20 提出本发明来解决上述问题，本发明依靠用来制作一种活性阳极物质的方法，该方法包括下列步骤：用中间相碳以不同的煅烧温度制作两种碳质材料；按特定的比例混合两种碳质材料；使混合物变成粉粒；把粉粒模压成型；和在一种惰性气体气氛中或真空中烧结该模压品。所述模压品根据本发明的实施例，为一种丸。本发明通过用该活性阳极物质作阳极材料，和制出一种有该阳极的非水电解质蓄电池来解决上述问题。

本发明提供的另一种非水电解质蓄电池，包括一个叠层的电极体，电极体具有围绕阳极和阴极总计为三层或三层以上的层状结构，并且它的每单位反应面积的放电容量被控制为 $6-100\text{mAh}/\text{cm}^2$ 。在充电电量保持在 0.1C 或 0.1C 以下的条件下，发生这里所关心的放电。

- 30 中间相碳用作原材料，由此材料制备两种不同煅烧温度的碳质材料，再使这两种碳质材料经历一个特定的过程，以制成一种烧结体，该烧结体在用作活性阳极物质时，能使所得的蓄电池可以具有高容量。

此外，围绕阳极与阴极形成叠层电极体的电极层数可以是三层或三层以上，并且这样控制电极的厚度与层数，使叠层电极体可以具有 $6-100\text{mAh}/\text{cm}^2$ 的每单位反应面积放电容量。这一控制将使所得的电池具有一个高容量。

- 5 如果每单位反应面积的放电容量超过 $100\text{mAh}/\text{cm}^2$ ，则当用作常规电池那样的方形或圆柱形蓄电池时，虽然它们的使用有益于备用目的，但其层数会变得太少，并且所得的电池不会显示令人满意的性能。

反之，如果每单位反应面积的放电容量小于 $6\text{mAh}/\text{cm}^2$ ，则层数会变得太大，并且所得的电池会有一种类似于常规电池的放电容量。

10 附图说明

图 1 示出一个本发明的非水电解质蓄电池的横断面视图。

图 2 示出一个应用本发明制作的方形蓄电池的横断面视图。

图 3 示出一个本发明的烧结体电极的放电容量对每单位反应面积的放电容量的特性曲线。

- 15 图 4 示出一个本发明的涂覆电极的放电容量对每单位反应面积的放电容量的特征曲线。

具体实施方式

- 本发明涉及一种制作一种构成烧结体的活性阳极物质的方法，该方法包括下述步骤：用中间相碳以不同的煅烧温度制备两种碳质材料；以特定的比例混合这两种碳质材料；使该混合物变成颗粒；使该颗粒模压成型；和在一种惰性气体气氛中或真空中烧结该模压品。本发明还涉及一种含有用作阳极的活性阳极物质的非水电解质蓄电池。
- 20

在特定的温度下烧结碳质材料，并在烧结以后把它们磨成粉末，从这些粉末中选出尺寸合用的碳粉，并重新烧结，以制出一种烧结的碳体。

- 25 碳体用作活性阳极物质。

- 碳质材料的来源包括：石油沥青、铺路沥青、聚合物树脂、生焦碳等，热裂化碳，焦炭（煤焦炭，沥青焦炭，石油焦炭等），碳黑（乙炔黑等），玻璃状碳，有机聚合物的烧结体（以不低于 500°C 的适当温度在惰性气体的气流中或真空中烧结有机聚合物），含有碳纤维和树脂的沥青，诸如呋喃树脂之类对烧结敏感的树脂，以及能够转换成中间相碳的化合物（例如二乙烯基苯，多氯化亚乙烯，或聚偏二氯乙烯）。
- 30

在本发明的非水电解质蓄电池中，除了用于活性阳极物质的材料之外，还包括下述材料。首先，用于阴极的一种含有 Li_xMO_y 的活性物质，其中 M 表示一种或多种过渡金属，最好是 Co、Ni 和 Fe 中的一种金属，和 x 是一个不小于 0.05 和不大于 1.10 的数。适用的活性物质包括用
5 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}(1-y)\text{O}_2$ （其中 $0.05 \leq x \leq 1.10$ ，和 $0 < y < 1$ ）表示的复合氧化物（ Li_xMO_2 ）。此外，还能使用 LiMn_2O_4 。

复合氧化物可以例如用下述方法得到：按照所希望氧化物的化学式混合锂、钴、镍等的碳酸盐，然后以 600 - 1000 °C 范围内的温度，在含氧的气氛中烧结该混合物。原材料并不局限于碳酸盐，而是可以包括氢
10 氧化物，氧化物等。

电解质溶液可以包括任何通常使用的溶液，只要它们是在电解质已溶入有机溶剂中以后产生的即可。因此，适合的有机溶剂包括：举例来说，诸如碳酸丙烯酯，碳酸乙烯酯，γ-丁基内酯等脂类；二乙醚；四羟基呋喃；四羟基呋喃替代器；二噁喃（dioxoran）；二喃（brian）
15 及其衍生物；醚类，例如二甲氧基乙烷，二乙氧基乙烷等醚类；例如 3-甲基-2-噁唑烷酮（oxazolidinone）等 3 代-2-噁唑烷类；硫代喃（sulforan）；甲基硫代喃；乙腈；丙腈等。这些有机溶剂所以单独使用，亦可混合其中两种或两种以上来使用。电解质包括高氯化锂，氯化硼锂，氯化磷锂，铝酸氯锂，卤化锂，三氟甲磺酸锂等。

20 下面描述本发明的非水电解质蓄电池的电极结构。

本发明的非水电解质蓄电池包括一个置于电池容量中的叠层电极体，其中阳极含有一种由碳质材料制作的活性阳极物质，阴极含有一种由锂的复合氧化物制作的活性阴极物质，而阳极和阴极具有总层数为三层或三层以上的叠层结构；它的每单位反应面积的放电容量被控制为 6
25 - 100mAh/cm²。

这里，每单位反应面积的放电容量指一种由不小于 0.1C 的充电电量得出的放电容量，意味着一个在放电容量被有效反应面积（阴极反应面积）所除以后得出的数值。

在本发明的非水电解质蓄电池的情况下，如此控制电极的厚度与层数，使如此算出的每单位反应面积的放电容量落在 6 - 100mAh/cm² 之
30

内。

对于叠层电极体来说，只要使用同一材料，则电极愈厚，和层数愈少，每单位反应面积的放电容量就愈大。反之，若电极愈薄，与层数愈多，则每单位反应面积之放电容量愈小。

5 由以上看出，在把电极厚度与电极层数控制得给出一个理想的每单位反应面积的放电容量值以后，将得到一个具有高容量的电池。此外，如果适当地控制每单位反应面积的放电容量，则所得到的电池不但在小负载下具有高容量，而且在实践中遇到的相当大的负载下，例如在长达5小时的持续工作下，也保持良好的性能。

10 如果每单位反应面积的放电容量超过 100mAh/cm^2 ，则当用作常规电池那样的方形或圆柱形蓄电池时，虽然它们有益于用作备用目的，但其层数会变得太少，并且所得到的电池不会显示令人满意的性能。反之，如果每单位反应面积的放电容量在 6mAh/cm^2 以下，则层数会变得太大，并且所得到的电池将有一种类似于常规电池的放电容量。

15 因此，每单位反应面积的放电容量最好定为 $6 - 100\text{mAh/cm}^2$ ，或者定为 $6 - 30\text{mAh/cm}^2$ 更好些。

根据本发明，每单位反应面积的放电容量被控制在上述范围内。在适当控制构成叠层电极体的活性物质厚度和活性物质装填密度以后，可达到每单位反应面积的放电容量的控制。在适当地考虑这些参数以后，
20 就应确定电极的构成。

构成叠层电极体的阳极与阴极包括例如下述方法。

首先，制作阳极，方法是：先制作一种用于阳级的复合料浆（包含一种充当活性物质的碳质材料，一种粘结剂和一种分散剂），把此料浆涂到一个电收集体上，再将此组件干燥和模压成型。此阳极属于涂覆型。

25 另一种方法是：将粘结剂加入碳质材料中，把此混合物变成粉粒，把这些粉粒同网格形式的电收集体一起模压成型，以制出一种模压型的阳极。为了把混合物变成粉粒；喷射-干燥方法（该方法是通过一个喷嘴吹出熔体，使之粉化）最好，因为由此法产生的粉粒适合于模压。

此外，可以使用一种复合的烧结体，该烧结体是把一种在烧结时会
30 变成碳的材料同一种网格形式的电收集体一起烧结而得到的。这种复合

的烧结体特别有用，因为它不含粘结剂，并且粘结剂腾出的空间可使电极具有较高的装填密度。

碳质材料的来源包括石油沥青，铺路沥青，聚合物树脂被热处理以后产生的中间相沥青，部分氧化了的中间相沥青，部分碳化了的中间相
5 沥青，全部碳化的中间相沥青，以及未完全碳化但对烧结敏感的化合物（例如生焦碳）。

它还包括石墨，热裂化碳，焦炭（沥青焦炭，石油焦炭等），碳黑（乙炔黑等），玻璃状碳，有机聚合物的烧结体（以不低于 500 °C 的适当温度在惰性气体气流中或真空中烧结有机聚合物），含有碳纤维和树
10 脂的沥青，对烧结敏感的呋喃树脂之类的树脂，二乙烯基苯，多氯化亚乙烯，聚偏二氯乙烯等。它们的可在热处理和磨细，并且其粉末尺寸被适当控制以后，进行使用。

为了从中间相碳得到活性阳极物质，最好采取下列步骤：用中间相碳制备两种不同煅烧温度的碳质材料；以特定之比例混合两种碳质材
15 料，把混合物变成粉粒；把粉粒模压成型；和在惰性气体气氛中或真空中烧结模压品。阴极制作方法是：制备用于阴极的复合料浆，料浆含有一种充当活性物质的锂复合氧化物，一种粘合剂和一种分散剂；把料浆涂到电收集体上；并把所得组合件干燥和模压。这种阴极属于涂层类型。另一种方法是：把粘结剂加入锂复合氧化物中，把此混合物变成粉粒，
20 把此粉粒与网格形式的电收集体一起模压，以制出一种模压式的阴极。作为一种进一步的改进，通过烧结将活性阴极物质粘结到网格形式的电收集体上。

上面结合本发明相应电池所述的复合物可以作为一种用于阴极的锂复合氧化物的材料。

25 在这种电池情况下，把一种非水电解质溶液注入一个装有叠层电极体的电池外壳中；该电极体围绕阳极和阴极有三层或三层以上的薄层。对于这种非水电解质溶液，可以使用上面对本发明相应电池所述的任何有机溶剂和电解质。

实例

30 下面参照一些优选实施例描述本发明。在实例 1 - 22 和对比实例 1

- 3 中, 研究根据特定工艺过程得到的活性阳极物质的效应。

实例 1

首先, 按下法制作阴极丸。

按下法制得一种阴极物质: 混合 0.5mol 的碳酸锂和 1mol 的碳酸
5 钴, 以 900 °C 在空气中烧结该混合物 5 小时, 以制得 LiCoO_2 。如此研磨
 LiCoO_2 , 以得出平均直径为 $10\mu\text{m}$ 的粉末。把重量 91 % 的 LiCoO_2 、重
量 6 % 用作导体的石墨和重量 3 % 用作粘结剂的多氟化亚乙烯进行混
合, 再把用作分散剂的 N - 甲基吡咯烷酮加入其中, 以制出一浆糊。把
浆糊干燥和模压成型, 以产生的每一个都具有 $3.5\text{g}/\text{cm}^3$ 的容积密度和
10 15.5mm 的直径阴极丸。

下一步, 按下法制作阳极。

首先, 以 300 °C 在氧化气氛中把 88.5% 的固定碳处理一小时, 以产
生一种平均直径为 $20\mu\text{m}$ 的粉末; 固定碳是一种膨胀率为 0 % 的低膨胀
中间相碳粉 (以一种用于测量煤热膨胀率的膨胀仪测定), 其粉粒尺寸
15 在 250 目以下。这种碳粉叫做碳粉 A。

然后, 把 88.5 % 的固定碳以 300 °C 在氧化气氛中处理一小时, 随即
把它转移到一种惰性气体气氛中。并使它在那里以 900 °C 保持三小时,
以产生一种平均直径为 $20\mu\text{m}$ 的粉末; 固定碳是一种具有低膨胀率或膨
胀率为 0 % 的中间相碳粉 (以一种用于测量煤热膨胀率的膨胀仪测定),
20 其粉粒尺寸在 250 目以下。这种碳粉叫作碳粉 B。

下一步, 按照 5: 95 的比例混合碳粉 A 和 B, 把用作粘结剂的聚
乙烯醇 (其分子量为 500) 加入此混合物中。把用作溶剂的水加入混合
物中, 并且捏制成块。然后把这些块用一些 $150\mu\text{m}$ 或大于 $150\mu\text{m}$, 和
 $250\mu\text{m}$ 或小于 $250\mu\text{m}$ 的筛子过筛, 以控制粉粒尺寸。用这些粉粒制备具
25 有 16.7mm 平均直径的丸。以 1000 °C 在惰性气体中将丸处理三小时, 以
制出一种用作活性阳极物质的烧结体 (它具有 16.00mm 直径)。

图 1 给出含有上述活性阳极物质的蓄电池的结构。蓄电池用一个阳
极盖 1, 含有活性阳极物质的阳极丸 2, 一个由聚丙烯制作的隔离片 3,
阴极丸 4, 一个密封垫圈 5 和一个阴极壳 6 构成。阴极丸 4、密封垫圈 5
30 和阴极壳 6 被依次地一个放在另一个上面, 注入电解质溶液, 并且用压

力把这些元件连结在一起，以产生一个硬币形状的锂离子电池，它具有20mm的直径和2.5mm的厚度，形状与CR2025型电池相同。

对比实例 1

一种锂离子硬币式电池用与实例 1 相同的方式制作，只是阳极丸的结构不同。阳极丸制作方法如下：磨碎沥青焦炭，以得到一种平均直径为 $10\mu\text{m}$ 的粉末；把重量 90 % 的沥青焦炭粉末和重量 10 % 用作粘结剂的多氟化亚乙烯进行混合，把用作分散剂的 N - 甲基吡咯烷酮添加到此混合物中，以制得一种浆糊。把浆糊干燥和压制成型，以产生一种阳极丸 2。在混合碳酸乙烯和碳酸二乙酯以后制得电解质溶液，把一种在碳酸二乙酯中溶解 LiPF_6 以后制成的浓度为 1 mol/l 的溶液加入电解质溶液中。

实例 2 - 7

按照与实例 1 相同的方式制备的锂离子硬币式电池，只是碳粉 A 和碳粉 B 以不同的比例混合。

15 对比实例 2

一种锂离子硬币式电池按照与实例 1 相同的方式制备，只是阳极丸仅由碳粉 B 组成。

对比实例 3

20 一种锂离子硬币式电池按照与实例 1 相同的方式制备，只是阳极丸仅由碳粉 A 组成。

把按照实例 1 - 7 和对比实例 1 - 3 制备的非水电解质蓄电池用 1mA 的恒定电流充电，直至它们给出一个 4.2V 的最终电压为止；然后容许通过一个 3mA 的放电电流放电，直至它们给出一个 2.5V 的最终电压为止。在这种连续充电和放电期间，测量放电容量。其结果如表 1 所示。使同样的电池以 100 周/秒经受连续充电和放电，并且计算 100 次充电/放电以后的放电容量对第一次充电/放电以后的放电容量的比例，或循环充电以后的容量保留率。其结果亦示于表 1。

表 1.

	碳粉 A	碳粉 B	烧结密度	一周期蓄电量 mAh	一周期放电量 mAh	循环充电后电 荷保留率%
对比实例 1	无	无	-	64	52	75
对比实例 2	0	100	不能烧结	不能评估	不能评估	不能评估
对比实例 3	100	0		115	69	75
实例 1	5	95		104	87	80
实例 2	10	90		105	86	83
实例 3	30	70		107	82	87
实例 4	50	50		109	78	90
实例 5	70	30		112	75	92
实例 6	90	10		114	71	88
实例 7	95	5		114	70	85

由这些结果显然看出，同对比实例中的电池相比，实例中的电池在放电/充电容量方面更佳。碳粉 A 与 B 的混合比最好是 A:B = 5:95 - 95:5，而 10:90 - 90:10 则更好些。当考虑循环充电后的容量保留率时，特别优先选用 30:70-90:10。

这是因为：如果在高于 500 ℃ 的温度进行热处理，则碳粉成分本身没有烧结性质；而如果在低于 500 ℃ 的温度进行热处理，则碳成分本身虽然能够烧结，但会使所得电池的充电/放电效率下降，因为在最后的烧结期间仍将存在着挥发的要素。在这些实例中，把经过低于 500 ℃ 的温度处理的碳粉作为一种粘结剂而添加到另一种经过高于 500 ℃ 的温度处理的碳粉中，有可能得到一种提供优良的充电/放电效率和循环充电活性的锂离子电池。

实例 8 - 17

在实例 1 - 7 中，把曾经确定为高于 500 ℃ 的碳粉 B 处理温度固定到 900 ℃。因此，允许温度从 500 ℃ 变到 1500 ℃，就得出实例 8 - 17。把碳粉 A 与 B 的混合比例如实例 5 那样设置为 A:B=70:30。测量其充电

/放电容量和电池循环充电以后的容量保留率，其结果示于表 2 中。

表 2.

	碳粉 A 烧结温度 ($^{\circ}\text{C}$)	一周期蓄电量 (mAh)	一周期放电量 (mAh)	循环充电后的电 荷保留率(%)
实例 8	500	164	66	75
实例 9	600	136	75	80
实例 10	700	122	76	85
实例 11	800	116	77	92
实例 5	900	112	75	92
实例 12	1000	109	73	92
实例 13	1100	105	70	90
实例 14	1200	103	70	88
实例 15	1300	102	68	87
实例 16	1400	98	66	85
实例 17	1500	95	64	80

观察表 2 的显然看出，以高于 600°C 和低于 1200°C 的温度处理的碳粉，会给出一种在充电/放电容量方面和循环充电后的容量保留率方面均
5 优秀的电池；并且要具有长的寿命，就最好用一种以不低于 700°C 和不高于 1100°C 的温度处理的碳粉来制作电池。

实例 18 - 22

不进行热处理，或在使处理温度顶多变到 500°C 以后，制备碳粉 A' 就得出实例 18 - 22。把碳粉 A 与 B 之混合比例如像实例 5 那样确定为
10 A:B=70:30。测量其充电/放电容量和电池循环充电后的容量保留率，其结果示于表 3 中。

表 3

	碳粉 A 烧结温度 ($^{\circ}\text{C}$)	一周期蓄电量 (mAh)	一周期放电量 (mAh)	循环充电后的电 荷保留率 (%)
实例 18	无	116	77	75
实例 19	100	115	76	80
实例 20	200	112	76	85
实例 5	300	112	75	92
实例 21	400	110	73	87
实例 22	500	109	73	76

观察表 3 显然可见, 虽然其充电/放电容量对全部电池几乎相同, 但欲获得循环充电后具有良好容量保留率的电池, 需要以 100°C 与 400°C 之间的温度处理碳粉 A。其可能的原因是: 如果以 500°C 处理碳粉, 则其树脂含量会降至某一极低水平, 并且其烧结温度会相应下跌。其中碳粉从未热处理的实例 18 中的电池虽然循环充电后的容量保留率差, 但它却给出良好的充电/放电容量。这样为使容量保留率维持在一个满意的水平上, 最好是以高于 100°C 的温度处理粉末。

不用说, 虽然在上述实例中, 采用以 250 目过筛的中间相碳粉, 但含有更粗或更细粉粒的其他中间相碳粉亦可使用。

在上述实例中, 制备了若干硬币式蓄电池, 以检验根据本发明制作的电池性能, 但从根据本发明制备的方形蓄电池也能得出类似的评估。这样, 本发明还能够有益地用于叠层电池和卡片式电池。此外, 根据本发明制备的烧结体能够重新磨成粉末, 以用于制作螺旋式电池。

在下面的实例 23 - 33 和对比实例 4 与 5 中, 制备了图 2 所示的方形蓄电池, 并研究了结构对电池性能的影响。围绕阴极和阳极的层数根据实例和对比实例中电池的不同而异。

实例 23

作为第一步, 按下法制备阳极

以 300°C 在氧化气氛中 (本实例是在空气中) 把一种具有低膨胀率

的中间相碳粉烧结一小时，以制作一种其平均直径为 $20\mu\text{m}$ 的粉末；中间相碳粉含有 88.5 % 的固定碳，具有 0 % 的总膨胀率（以一种用于煤热膨胀率测量的膨胀仪进行测定），且已用 250 目过筛。这种粉末叫作碳质材料 C。

- 5 以 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 在氧化气氛中（本实例是在空气中），把一种含有 88.5 % 的固定碳、具有 0 % 的总膨胀率（以一种用于煤热膨胀率测量的膨胀仪测定）、且已用 250 目过筛的低膨胀率中间相碳粉烧结一小时；然后以 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 在惰性气体气氛（本实例是氮气）中待三小时，以制作一种焦炭状的块。把该块磨成其平均直径为 $20\mu\text{m}$ 的粉末。这种粉末叫作碳质材料
- 10 D。

下一步，按照 70:30 的比例，混合碳质材料 C 和 D，把用作粘结剂的聚乙烯醇（分子量为 500）加入其中。把用作溶剂的水加入该物质中，并且控制混合物。用一个 250 目或 250 目以下的筛和另一个 150 目或 150 目以上的筛筛选所得的物质，以控制所得粉粒的尺寸。

- 15 对这些粉粒连同一个充当阳极电收集体的铜网一起施加一个压力，以制出一个方形电极组件。以 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 在惰性气体气氛中把这种包含一个铜网的电极组件烧结三小时，以制出一个阳极 11（复合的烧结体）。这种活性阳极物质具有 1.25g/ml 的容积密度和 1.75g/ml 的真实密度。阳极的最外两层的厚度为 0.18mm ，其余各层的厚度为 0.36mm 。

- 20 下一步，制备阴极 12 如下。

- 把用作活性阴极物质的 91 份（重量） LiCoO_2 、用作导体的 3 份 Ketchen 黑和 2.5 份（重量）多氟化亚乙烯进行混合，把用作分散剂的二甲基甲酰胺加入此混合物中，以制出一种料浆。用有机溶剂喷雾干燥器（Sakamoto 技术研究所）吹出 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热空气干燥料浆，以制出具有完整
- 25 球形的直径为 $100\mu\text{m}$ 的粉状微粒。把这些粉粒同一个充当阴极电收集体的铝网一起模压，以制出阴极 12。这种活性阴极物质具有 3.1g/ml 的容积密度。阴极 12 允许具有 0.36mm 的厚度。

- 把这些阳极与阴极制品 11 和 12 分别冲压成 $41.5 \times 32.3\text{mm}$ 和 $39.5 \times 31.0\text{mm}$ 的片。这些阳极与阴极制品 11 与 12 一层叠在另一层上，其
- 30 间放置一个具有 $30\mu\text{m}$ 的厚度，由多孔的聚乙烯膜制成的隔离片 13。这

样,就把8片阳极制器11和7片阴极制品12叠成层,制出一种由总共15个电极和17个插于其间的隔离片13组成的电池。最后,使用一片宽度为40mm的胶带20固定最外层,以完成一种叠层电池。

下一步,把一块绝缘板15加到一个镀镍的方形电池壳14中,用它们安放上述的叠层电极组件,以及一个弹簧板16和一个电极紧固件21。为了取出阳极收集的电量,用压力把阳极引线的一端连接到阳极11上,而引线的另一端则焊接到电池壳14上。此外,为了取出阴极收集的电荷,把铝制阴极引线的一端同阴极12连接,而另一端用激光焊接到一个阴极端子19上。阴极端子19装有一个依靠阀门控制的安全器件,用来根据内部电压切断电流。

然后,把一种电解质溶液注入这种电池壳14中,这种溶液的制作方法:把 LiPF_6 按照1mol/l的浓度溶入一种混合物中,而混合物由50%体积的碳酸丙烯和50%体积的碳酸二乙酯组成。用激光把阴极端子19焊接到电池壳上,以制出一种厚、高和宽度为 $8 \times 48 \times 34\text{mm}$ 的方形电池。

实例 24 - 28

按照与实例23所示的同样方式制作方形电池,只是电极厚度与层数作了变更,如表4所示。这些电池就作为实例24-28。

表4列出电池的电极厚度与层数,其中阳极包含有复合的烧结体,并且阴极由粉粒模压制成。

表 4

	阳极电极(最外层)厚度(mm)	阳极电极(最里层)厚度(mm)	阴极厚度(mm)	阳极层(最外层)数	阳极层(最里层)数	阴极层数	层数
实例 23	0.18	0.36	0.36	2	6	7	15
实例 24	0.26	0.51	0.51	2	4	5	11
实例 25	0.32	0.63	0.63	2	3	4	9
实例 26	0.43	0.85	0.85	2	2	3	7
实例 27	0.63	1.28	1.28	2	1	2	5
实例 28	0.85	1.69	1.69	1	1	1	3
实例 4	0	0.17	0.18	-	15	14	29
实例 5	-	2.54	2.54	-	1	1	2

实例 29

首先, 制备阳极 11 如下。

用石油沥青作原材料, 在其中加入 10 - 20 % 重量的含氧官能团(氧交联), 并且以 1000 °C 在惰性气体气流中烧结此混合物, 以制出一种具有跟玻璃状碳一样性质的碳质材料。使这种碳质材料经受 x 射线衍射分析, 并且发现, 对于表面 (002), 相邻的表面具有 3.76 埃的间隔。用比重计测量同一材料, 发现它具有 1.58g/cm^3 的真实密度。把这种碳质材料磨成平均直径为 $10\mu\text{m}$ 的粉末。

用这样得到的碳质材料作活性阳极物质, 把 90 份重量的这种材料同 10 份重量的多氟化亚乙烯又进行混合, 以制出阳极制品。使这种阳极制品弥散于充当溶剂的 N - 甲基吡咯烷酮中, 以制出料浆。

把这种浆料形式的阳极制品涂到厚度为 0.01mm 的铜片两侧。干燥以后, 用一个滚压机压制该片, 以制出阳极电极片 11 (涂覆的电极)。阳极 11 的最外层厚度为 0.18mm。其余的公共层厚度为 0.36mm。不包括阳极电荷收集体, 阳极的容积密度为 1.0g/cm^3 。

下一步, 制备阴极 12 如下。

按照 $\text{Li}:\text{Co}=1:1$ 的分子比例, 混合碳酸锂和锂钴, 把此混合物在空气中烧结 5 小时。使由此产生的块经受 x 射线衍射分析, 发现它具有类似于 JCPDS 卡中 LiCoO_2 的结构。然后用一个自动坩埚来研磨烧结块, 以制出 LiCoO_2 粉末。

用如此得到的 LiCoO_2 作活性阴极物质, 混合 91 份重量的 LiCoO_2 、16 份重量用作导体的石墨和 3 份重量用作粘结剂的多氟化亚乙烯, 以制出阴极制品。使这种阴极制品弥散于 N 甲基吡咯烷酮中, 以制出料浆。

把这种料浆形式的阴极制品涂到 0.02mm 厚度的铝箔片的两侧, 使阴极 12 具有 0.36mm 的厚度。不包括电荷收集体, 电池的容积密度为 3.1g/ml 。

正如上面所看到的, 除了用一种涂覆工艺制备活性阴极层之外, 方形蓄电池用与实例 1 相同的方式制备。

实例 30 - 33

用与实例 29 相同的方式制备方形蓄电池, 只是电极层厚度与层数有

变化，如表 5 所示。这些电池就作为实例 30 - 33。

对于其中阳极和阴极由涂覆层制成的实例 29 - 33，其电极厚度与电极数列于表 5 中。

表 5

	阳极电极厚度 (最外层)(mm)	阳极电极厚度 (最里层)(mm)	阴极厚度 (mm)	阳极层数 (最外层)	阳极层数 (最里层)	阴极 层数	层数
实例 29	0.18	0.36	0.36	2	6	7	15
实例 30	0.26	0.51	0.51	2	4	5	11
实例 31	0.32	0.63	0.63	2	3	4	9
实例 32	0.43	0.85	0.85	2	2	3	7
实例 33	0.63	1.28	1.28	2	1	2	5

5 对比实例 4

用与实例 23 相同的方式制备一种方形蓄电池，只是阳极厚度为 0.17mm，阴极厚度为 0.18mm，且总层数为 29（见表 4）。

对比实例 5

10 用与实例 23 相同的方式制备一种方形蓄电池，只是阳极厚度为 2.54mm，阴极厚度为 2.54mm，且总层数为 2。

性能的评价

15 用一个 400mA 的恒定电流充电实例和对比实例中所述的方形蓄电池，直至它们给出一个 4.2V 的最终电压为止；并且通过给出一个 200mA 的放电电流使它们放电（以 0.05C 放电），直至它们给出一个 2.5V 的最终电压为止。在这连续充电与放电的期间，测量其放电容量。在表 6 和图 3 中示出从装有烧结体电极（例如在实例 23 - 28 和对比实例 4 - 5 中所述电极）的方形蓄电池得出的结果；同时在表 7 和图 4 中示出从装有涂层电极（例如在实例 29 - 33 中所述电极）的方形蓄电池得出的结果。

表 6

	放电容量 (200mAh)(mAh)	放电容量 (50mAh)(mAh)	反应面积 (cm ²)	每单位反应面积的 放电容量(mAh/cm ²)
实例 23	948	1138	171.4	6.64
实例 24	1043	1251	122.5	10.21
实例 25	1150	1380	98.0	14.08
实例 26	1185	1442	73.5	19.34
实例 27	1130	1450	48.8	29.71
实例 28	1035	1493	24.4	61.19
对比例 4	790	1493	342.9	2.53
对比例 5	805	1538	12.2	126.1

表 7

	放电容量 (200mAh)(mAh)	放电容量 (50mAh)(mAh)	反应面积 (cm ²)	每单位反应面积的 放电容量(mAh/cm ²)
实例 29	930	1095	171.4	6.39
实例 30	1010	1153	122.5	9.41
实例 31	1070	1220	98.0	12.45
实例 32	1050	1290	73.5	17.55
实例 33	1000	1310	48.8	26.84

5 从这些结果显然看出，每单位电极反应面积的放电容量为 6 - 100mAh/cm²，而充电电荷维持在 0.1C 或 0.1C 以下的实例 23 - 33 中的方形蓄电池，在放电容量上优于对比实例的电池。由此看出，有可能通过适当地控制每单位反应面积的放电容量，即通过适当地控制电极的厚度和这些要叠层的电极层的层数，来改善能量密度。这种电池不但在承受一个轻负载时，而且在承受一个实践中会碰到的相当大的负载，例如持续工作 5 小时时，都具有高容量。尤其是，如果使电池具有 6 - 30mAh/cm² 的放电容量，它将会有明显改善的放电容量。

观察表 6 和图 3 看出, 显然, 同实例 29 - 33 相比, 实例 23 - 28 具有更好的负载容量, 因为它们甚至在反应面积减小时也不遭受容量上的下降。这是因为, 实例 23 - 28 采用一种复合的烧结体作活性阳极物质和一种模压的粉粒作活性阴极物质, 而实例 29 - 33 采用的是涂覆的电极。总之, 因为由烧结体和模压制品组成的电极不需要添加粘结剂, 故它们具有高装填密度, 而这会有利于改善电池的容量。

观察表 7 和图 4 看出, 采用涂覆电极的实例 29 - 32 在性能上如上所述略劣于采用烧结片电极的实例 23 - 28。虽然如此, 但它们在放电容量上有所改善, 因为同只有很薄涂层的常规电池相比, 它们具有较厚的涂层。

如果一种电池象对比实例 4 的方形蓄电池一样地制备, 即, 其电极很薄, 且层数很多, 或者其每单位反应面积的放电容量小于 $6\text{mAh}/\text{cm}^2$; 则它具有类似于常规电池的放电容量, 几乎没有什么效果。反之, 如果一种电池象对比实例 5 的方形蓄电池一样地制备, 即, 每单位反应面积的放电容量大于 $100\text{mAh}/\text{cm}^2$, 则它将具有较少的层数, 而这在电池采用方形或圆柱形的也不会带来令人满意的结果。

从上述可知, 本发明特别关心适当控制每单位反应面积的放电容量。这使厚度和电极层数可以设定在一个适当的范围, 而这又使制作者可以很方便地设计一种会给出高容量的非水电解质蓄电池。

用于说明本发明的实例用到了方形电池。但从类似于圆柱形电池的由 3 个或 3 个以上电极层组成的叠层电池, 也能得出相同的结果。

从上面的描述显然看出, 根据本发明, 可依靠不同于常规材料的热处理, 得到两种不同的碳质材料。这些材料用来制作一种活性阳极材料, 而活性阳极材料可用于制作一种高容量的蓄电池。或者说, 当活性阳极材料用作阳极材料时, 所得到的非水电解质蓄电池就具有高能量密度、优良的循环性能和长的寿命。本发明的非水电解质蓄电池, 当它的每单位反应面积的放电容量被适当地控制时, 可以给出一个高容量, 从而帮助制作者很方便地设计一种高容量的电池。

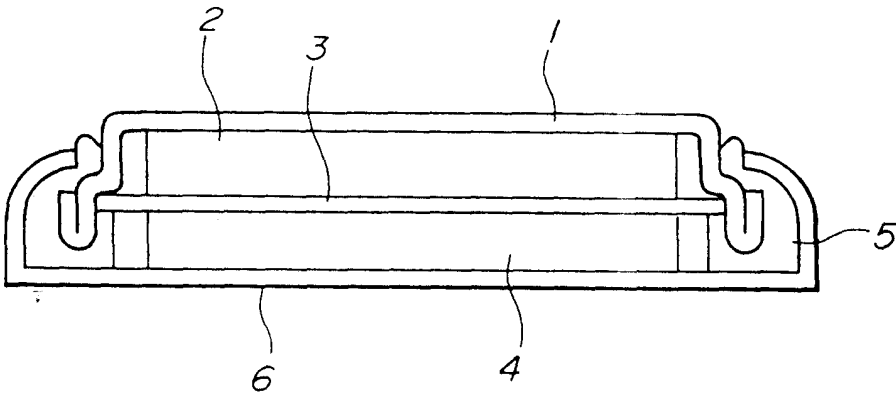


图 1

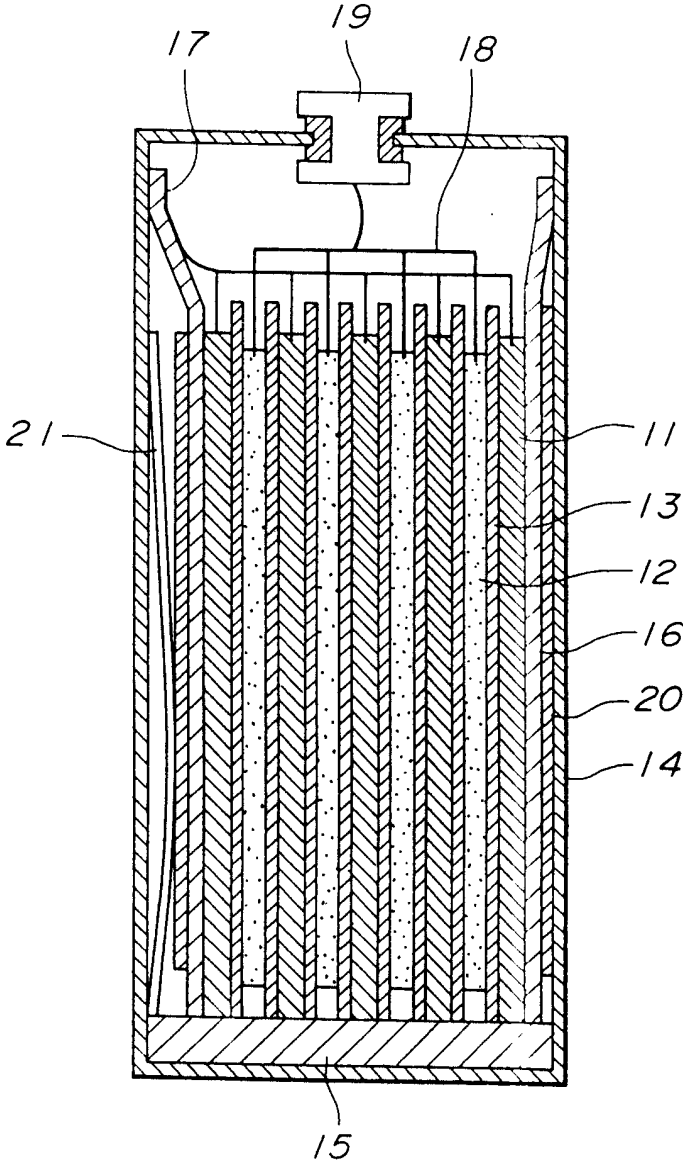


图 2

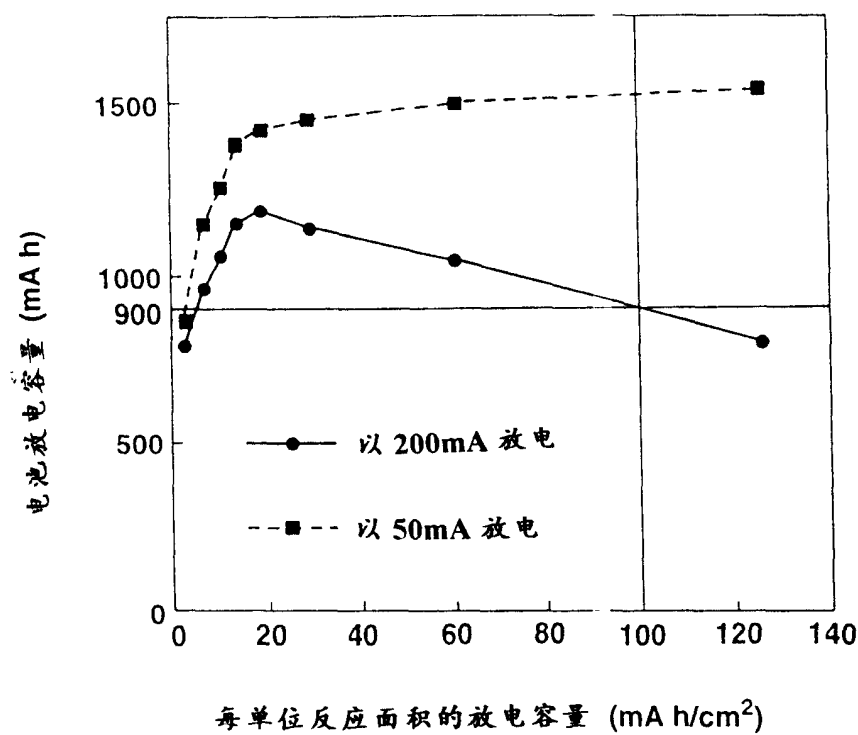


图3

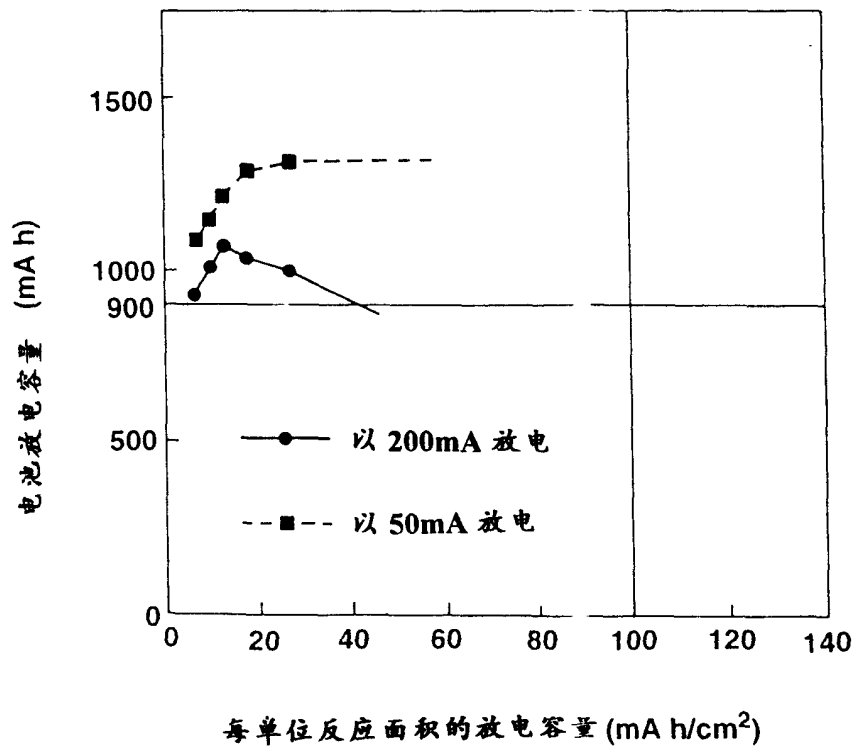


图4