[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
H01M 4/04
H01M 4/48 H01M 10/36
H01M 6/14

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97103857.0

[45] 授权公告日 2004 年 6 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1152443C

[22] 申请日 1997.4.1 [21] 申请号 97103857.0

[30] 优先权

[32] 1996. 4. 1 [33] JP [31] 104694/1996

[71] 专利权人 日本电池株式会社

地址 日本京都市

[72] 发明人 安田秀雄

审查员 罗 宁

[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 林 潮

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 2 页

[54] 发明名称 生产镍酸锂或镍酸锂与钴酸锂的固溶体正电极的方法以及用此电极的锂电池

[57] 摘要

在生产镍酸锂正电极的方法中，氢氧化镍或氢氧化正镍被置于电导性多孔基体中以形成电极，电极用含锂离子的碱性溶液处理；经碱性溶液处理的电极在不高于 450℃下加热。

ISSN1008-4274

知识产权出版社出版

1. 生产镍酸锂或镍酸锂与钴酸锂的固溶体正电极的方法,包括步骤:

将包含选自氢氧化镍和氢氧化正镍之一的材料置于电导多孔基体中以形成电极;

将所述的电极浸渍于含锂离子的碱性溶液;以及

在将所述电极浸渍于所述碱性溶液后,将经碱性溶液处理的所述电极加热至不低于50℃的温度。

2. 根据权利要求1的方法,其中所述材料包含钴。

3. 根据权利要求1的方法,其中所述电导多孔基体包括镍,碳,铝和不锈钢之一。

4. 根据权利要求1的方法,其中所述碱性溶液为氢氧化锂水溶液。

5. 根据权利要求2的方法,其中所述材料包括2-90mol%的钴。

6. 根据权利要求5的方法,其中所述材料包括2-50mol%的钴。

7. 根据权利要求3的方法,其中所述电导多孔基体包含碳和铝之一,所述加热步骤在不高于350℃的温度下,低于空气中氧含量的环境下进行。

8. 根据权利要求1的方法,其中所述的氢氧化正镍包括β-NiOOH。

9. 根据权利要求1的方法,其中所述的材料包括氢氧化正镍,所述的加热步骤在不高于450℃下进行。

10. 根据权利要求3的方法,其中所述电导多孔基体包含镍,所述加热步骤在不高于400℃下进行。

11. 根据权利要求 1 的方法，其中所述的加热步骤在不高于 450 ℃的温度下进行。

生产镍酸锂或镍酸锂与钴酸锂的固溶体正电极的方法以及用此电极的锂电池

技术领域

本发明涉及生产镍酸锂正电极的方法，以及用此电极的锂电池。

背景技术

近来，人们一直期待着改善电子设备的新的高性能电池的出现。目前，对于电子设备的电源，二氧化锰-锌电池作为一次电池，而镍电池系统如镍－镉电池，镍－锌电池或氢化金属镍电池或铅电池作为二次电池。碱性水溶液如氢氧化钾（溶液）和水溶液如硫酸（溶液）用作这些电池的电解质。

近来使用非水电解质作为高能密度的电池代替那些水溶液型电池已取得了很大的发展。此类电池典型的实例是在负电极中使用锂的锂电池。

例如，二氧化锰-锂电池，氟化碳-锂电池等作为一次电池，而二氧化锰-锂电池，氧化钒-锂电池等作为二次电池。

使用金属锂作为负电极的二次电池中，缺点是其使用寿命较短，原因是金属锂的树枝晶生长易形成短路。此外，由于金属锂的高反应性，很难确保安全性。所以，已建议将使用石墨或碳作为负极活性材料，而用钴酸锂作为正电极的所谓的锂离子电池作为高容电池以提供高释放能量密度的电池。

然而，由于钴酸锂的昂贵价格，含锂氧化锰复合材料或镍酸锂已被建议为钴酸锂的替代品。在使用含锂氧化锰复合材料的情况下，问题是理论容量和密度较低，当充/放电循环重复时，容量减小剧烈。

另外，尽管镍酸锂（含锂氧化镍）与实际使用的钴酸锂具有相同的晶体结构，但由于其结构与岩盐结构的相似性，故在钴酸锂中仍存在着容量减小的问题。因而，镍和锂离子可以互相替换以形成不对称

结构，如报道于：Solid State Ionics, 44, 87, 1990; Chem. Express, 7,689, 1992; 以及 the 33th Battery Discussion Lecture Meeting Summary p.21 (1992)。

有关解决此问题的方法，例如，J. Electrochem. Soc., 140, 1862, 1993 已建议使用 $Ni(NO_3)_2$, $Ni(OH)_2$ 和 $NiCO_3$ 作为镍的基本原料，而 LiOH，$LiNO_3$ 和 Li_2CO_3 作为锂源，其可在加热到 750℃到 900℃下形成。Chem. Express, 7,689, 1992 已建议将 $NiCO_3$ 和 $LiNO_3$ 压成片状，此片于氧气流中，在 750℃下加热合成。欧洲专利申请 0345707 和美国专利 4,980,080 建议将 NiO 和 LiOH 在 700℃下加热。此外，Solid State Ionics, 69,238, 1994 提议将 $Ni(OH)_2$ 和 LiOH 在 650℃下加热。

除了上述提及的改进生产条件外，已有建议用其它元素替代部分镍以获得镍酸锂的稳定性。例如，Solid State Ionics, 57,311, 1992 已提议由锰替代部分镍。Chem. Express, 6,161,1991 已提议用钴代替部分镍，通过将 $Ni(NO_3)_2$, $CO(NO_3)_2$ 和 LiOH 的水溶液混合；在 90℃下初步干燥混合物；然后在空气中，于 800℃下加热混合物得到含钴镍酸锂 $LiNi_{1-x}Co_xO_2(0\leqslant x\leqslant 0.5)$。Solid State Ionics, 53-56,370, 1992 已建议在氧气氛下，于 800℃到 1000℃加热 Li_2CO_3, NiO 和 Co_3O_4。

此外，已有人试图使用氢氧化正镍。日本未审专利公开（kokai）85－19760 建议使用含 20～75%钴的氢氧化正镍作为锂电池的活性材料。日本未审专利公开（kokai）85－19761 提议使用在氢氧化锂溶液中充入氢氧化镍得到的材料作为活性材料。

另外，日本未审专利公开（kokai）平 6－31045 建议使用将三价镍离子的氢氧化物或氧化物与锂盐混合然后加热此混合物，由此来改善放电特性的方法。根据此份公开，镍酸锂由下列方法产生。将硝酸锂与由于含悬浮二价氢氧化镍($Ni(OH)_2$)氢氧化钠溶液中次氯酸钠水溶液和含氯水溶液或含溴水溶液反应生成的含氢氧化正镍的氢氧化物或氧化物混合。将此混合物加压，成型或干燥，然后此混合物于空气中于 600℃到 800℃下加热。其后，将混合物精细粉碎再次形成混合物，在 700℃到 900℃于空气中加热，而形成镍酸锂。

然而，这样的镍酸锂的严重缺点是，除了很难产生纯的镍酸锂外，充/放电特性电压阶段性变化，例如，四阶段，甚至更多，降低了其高

放电率性能。

而近来日本专利申请平-7-129663 公开了使用硝酸锂与含钴氢氧化正镍反应来合成显示均匀充/放电反应的镍酸锂的努力。即使使用了任何一种所述方法生产活性材料，为了产生镍酸锂正电极板，活性材料必须经粉碎成细粉，然后与电导材料如碳等混合。此后，混合物与粘合剂如聚偏氟乙烯等置于金属集电器如铝集电器或镍集电器上。因此，存在的问题不仅是生产方法复杂，而且其性能也主要依赖于碳粉和粘合剂的量。

此外，尽管日本未审专利公开（kokai）平 6-349494，欧洲专利 0624552 和加拿大专利 2096264 已建议通过离子交换树脂反应得到 $LiMnO_2$ 用作电池的活性材料，且已描述了以相同的方式生产 $LiNiO_2$，这些公开没有描述合成 $LiNiO_2$ 的特定方法。另外，Soviet Electrochem., 61268,1970 和 GS News 37, 84(1978)描述了用电化学方法生产 $LiNiO_2$。进而，J. Electrochem., 115,450(1968)提议基于离子交换反应通过电化学方法生产 $LiNiO_2$，但没有提到其应用到非水溶液锂电池。

因此，需要合成具有较好稳定性能的活性材料的方法以及简单地生产电极的方法。

由于镍酸锂具有这些严重缺陷，充／放电特性电压阶段性变化，因此，除了很难产生如上述的纯净的镍酸锂外，电容量随着充/放电循环重复而减少。镍酸锂已不用作具有同样层状结构钴酸锂的替代品。

根据电极反应，其原因是假设镍酸锂中的锂离子很难在充／放电过程中分散，而且锂离子的扩散是不均衡的。

此外，还没有建立合成具有均匀结构或较大表面积的镍酸锂和涉及活性材料和集电器的最佳电极结构的方法是其原因之一。

发明内容

所以，本发明是为解决前述问题而作，本发明的目的是提供生产接触位置介乎集电器和活性材料之间的高性能镍酸锂正电极的方法，在活性材料间具有较佳的接触位置，使电极反应均衡进行。

进而，在电极板生产方法方面，人们寻求一种不需复杂程序但能生产经济且性能优异的镍酸锂正电极板的方法。

根据本发明生产镍酸锂正电极的方法，氢氧化镍或氢氧化正镍被置于电导多孔基体之中，电极用含锂离子的碱溶液处理；用碱溶液处理的电极优选在不高于450℃，但不低于50℃的温度下加热。

本发明的锂电池是由上述方法生产的电池。

由本发明方法生产的具有正电极的锂电池不需要象常规方法那样生产镍酸锂正电极（常规方法中，在镍酸锂作用到集电器或填充到集电器多孔材料中之前，一次合成镍酸锂），只需将电导基质直接充到原材料中。因而，在活性材料和集电器之间的电接触状况较好。此外，作为活性材料的镍酸锂颗粒之间的粘合条件优良。因而，不仅颗粒间的接触阻力较小，而且决定反应速率过程的锂离子的扩散在颗粒间易达均匀。是故，可以生产和提供优异性能的正电极。

此外，因为不仅电极生产方法与常规方相比可被简化，而且其合成可在不高于450℃下进行，所以，本发明可提供性能优异，便宜的电极。

附图说明

在附图中：

图1是比较本发明正电极与常规正电极放电特性的曲线图。

图2表示本发明添加钴的作用以及充/放电循环数目和正电极放电容量之间的关系图。

本发明实施方式

以下结合附图对本发明进行详细地描述。

为了解决常见的问题，在本发明提供的生产镍酸锂正电极的方法中，在将氢氧化镍或氢氧化正镍置于电导多孔材料中后，将含有氢氧化镍的多孔材料以含锂离子的碱性溶液处理，接着，加热多孔材料。由镍、碳，铝或不锈钢形成电导多孔材料。此外，为解决上述问题，锂电池含有由前述方法生产的正电极。

本发明并不提供生产镍酸锂活性材料的常规材料的方法。然而，本发明生产镍酸锂正极，活性材料如氢氧化镍或氢氧化正镍的方法的步骤包括：将原料如氢氧化镍或氢氧化正镍等活性材料置于电导多孔材料如镍多孔材料，碳多孔材料，铝多孔材料或不锈钢多孔材料（作为集电器）中；接着将多孔材料以碱性锂溶液如氢氧化锂溶液处理；加热多孔材料合成镍酸锂。加热过程优选在 50℃到 450℃下进行。加热过程的时间依赖于加热温度。

在此方法中，多孔材料用活性材料填充，形成牢固的集电结构，接触位置位于集电器和活性材料之间，由于活性材料间优良的接触条件，活性材料能够均匀地充/放电，因此充/放电特性和充/放电循环性能得到改善。

进而，在原料直接充入集电器表面和内部后，作为活性材料的原料可被镍酸锂替代。因此，与常规生产方法不一样，不需要用复杂步骤在活性材料间进行接触，所述常规生产方法包括：首先，在不低于500℃的高温下分别通过一次合成生产活性材料；在干燥环境下，将活性材料和电导材料如乙炔黑粉末等与溶解于粘合剂如聚偏氟乙烯等得到的 N-甲基-2-吡咯烷酮等混合形成浆状有效物质（paste）；将这些有效物质应用剂作为集电器的镍或铝材上镍或铝材上作为集电器；干燥有效物质。因此，（本发明）提供了极好经济地生产镍酸锂正电极的方法。

而且，当氢氧化镍在用锂溶液处理前预先氧化成氢氧化正镍或如果氢氧化镍或氢氧化正镍制备成含有钴，其性能会得到改善。顺便提及，氢氧化锂水溶液优选用作为含锂离子的碱性溶液。

实施例

本发明用下列实施例作详细说明。

实施例 1

使用作为烧结型镍-镉电池活性材料保持基体的镍板。广泛用作生产电池的氢氧化镍正电极的所谓真空浸渍方法用于获得烧结型镍基体（用 100 目镍网作为芯材料），其具有 85%的多孔性。由此产生含氢氧化镍基体。

亦即，含 2 摩尔%[{Co/(Ni+Co)}×100]钴的硝酸镍水溶液在 5 mmHg 下浸渍后，硝酸镍水溶液用 5M 的氢氧化钠水溶液中和，然后用热水洗涤。其后在 100℃下干燥。这些已知的常规操作重复三次，由此生产出填充氢氧化镍的电极。

接着，电极被浸渍到 0.1M 氢氧化钠水溶液中，以 5 mA/cm^2 的电流进行阳极氧化 3 小时，同时使用二块镍板作为对电极，以此将氢氧化镍转变成氢氧化正镍。

然后，电极在 1M 的氢氧化锂溶液中保持 80℃下浸渍 1 小时，进行在 400℃下于空气中加热 1 小时，而得到本发明具有 30mm×40mm×0.8mm 规格，标准容量为 200mAh 的正电极 A。

实施例 2

将含 2 mol%钴[{Co/(Ni+Co)}×]的 4M 硝酸镍水溶液在 5 mmHg 下，于约 85%多孔性的烧结型镍基体(使用 100 目镍网作为芯材料中浸渍，所述镍基质由烧结羰基镍粉末制得，然后，硝酸镍水溶液由 5M 氢氧化钠水溶液中和，用热水洗涤。接着，在 100℃下干燥。此常规已知操作重复三次，由此得到填充氢氧化镍的电极板。

接着，电极在含溶解于其中的过二硫酸钾的 0.1M 氢氧化钠水溶液中浸渍，由此将氢氧化镍转变为氢氧化正镍。

然后，电极保持在 80℃下，于 1M 氢氧化锂溶液中浸渍 1 小时，进而在空气中，于<100℃下加热 3 小时得到具有 30mm×40mm×0.8mm 规格及标准容量为 200mAh 的本发明正电极 B。

实施例 3

在此实施例中，使用多孔性的 8%泡沫镍（商品名 CERMET，由 Sumitomo Electric Industries, Ltd. 生产)作为基体。以 15ml 0.1wt%羧基纤维素水溶液和 20 份含 2mol%钴的 20μm 氢氧化正镍粉的糊状混合物填充泡沫镍之后，由此得到的基质在 100℃下干燥，从而制得充有氢氧化正镍的电极。

然后，所述电极保持 80℃下浸渍于 1M 氢氧化锂溶液中 1 小时，

进而于空气中，在 400℃下加热 1 小时，由此生产具有 30mm×40mm ×0.8mm 规格，标准容量为 200mAh 的本发明的正电极 C。

比较实施例

作为比较例，按常规方法制备正极板。即，含 2mol%[{Co/(Ni+Co]} ×100]钴的氢氧化正镍粉末与等当量的硝酸锂粉末混合，所得混合物在空气中，于 450℃下加热 10 小时，通过镍酸锂的合成，得到活性材料。活性材料然后与含 1%聚偏氟乙烯的 N-甲基-2-吡咯烷酮溶液混合，所得混合物置于铝薄板上，于 100℃下干燥，由此得到具有 30mm ×40mm×0.8mm 规格和标准容量为 200mAh 的正电极 D。

包含各正电极 A, B, C 和 D 的试验电池以下列方式制备。亦即，使用任何正电极 A，B，C 和 D 之一，两块与正电极具有相同尺寸的金属电极，含 1M 高氯酸锂的 300ml 碳酸亚乙酯-碳酸二乙酯的混合物溶液作为电解质制得试验电池。顺便提及，金属锂参考电极来测量正电极的电势。

图 1 表示于 20℃，10mA 时，充电到 4.3 伏(相对于金属锂)后，这些电池在 40 mA 时放电的放电特性图。

从图 1 中看出，本发明的正电极 A、B 和 C 的放电性能优于常规的电极 D。即，如果使用集电特性优异的基体，但保持活性材料原料时合成镍酸锂，则正电极的放电性能可被改善。进而，以实施方案 1 相同的方式，除了钴含量为 0 mol%，即使用不含钴的活性材料，制备正电极 E。图 2 表示正电极 A 和 E 和图 1 相同条件下充/放电时，充/放电循环再现的放电容量变化。由图 2，正电极 A 的初始容量几乎和正电极 E 的容量相同，但充/放电循环再现时含钴正电极 A 容量的降低小于不含钴正电极 E 容量的降低。

因此，即使如本发明中所示，使用优异集电特性基体时，加入钴也是有效的。钴含量在 2-90mol%时是优选的，但如果本发明中钴含量大于 50mol%时，则其成本则会不可接受地增加。至于钴的作用，似乎不仅 $LiNiO_2$ 和 $LiCoO_2$ 作为活性材料形成固溶体而使其可能维持活性材料的活性，而且钴的介入使镍酸锂的锂离子易于扩散而使活性材料反应均匀。是故其性能得到了改善。在此情况下，与氢氧化钴或氢氧化正钴结合的含氢氧化镍或氢氧化正镍的钴作为原料使用以形成固溶

体是较好的。

如上所述，本发明的正电极具有如此优异性能的原因如下。作为活性材料保持基体和集电器的镍等多孔性材料用原料填充后，本发明的正电极活性材料被合成并被保持于多孔材料中。因此，不仅活性材料和集电器之间的电接触是很好的，而且作为活性材料的镍酸锂之间的粘合条件也是优良的。此外，颗粒之间的接触阻力较小，决定反应过程速率的锂离子的扩散得到均匀地进行。

此外，当不锈钢用作活性材料保持基体的原料时，尽管实施例中已描述了当镍用作原料时的情况，但也可获得同样的效果。然而，如果铝或碳用作原料，以氢氧化镍或氢氧化正镍填充电极后，在不超过350℃，氧含量低于大气中其含量的环境中加热是优选的，因为在含氧气氛中加热趋向于在铝或碳表面形成厚的氧化膜，由此引起电级机械强度的降低或电极电导性的降低。

对于氢氧化正镍，可选择β型，γ型或其混合物中的任何材料。特别是在使用铝的情况下，含少量γ-NiOOH，优选β-NiOOH 的无结晶水的氢氧化正镍用作所述的氢氧化正镍，因为形成了含水的氢氧化物。尽管在不高于 450℃，甚至于不高于 100℃的低温下使用氢氧化正镍作为原料可合成镍酸锂，但如果使用氢氧化镍作原料则不能充分转化成为镍酸锂。因此，原料中较好是含有氢氧化正镍。假定通过下式的氢氧化正镍的质子与锂的碱性溶液的锂离子进行离子交换产生作为活性材料的镍酸锂。此反应由于钴的加入而趋于加速。

$$NiOOH + LiOH \leftrightarrow LiNiO_2 + H_2O$$

如果在空气中，高于 410℃下加热，如果用镍用材料，在镍基体的表面形成厚的氧化膜。因此，加热温度优选选择不超过 400℃。本发明中，加热温度通常不低于 50℃。

为了排除这种氧化膜的形成，可以证实的是，如日本待审专利申请（kokai）80-64372 所报道，在浸渍过程的同时，为抑制镍基体的腐蚀，通过将使用在含空气或氧气气氛中加热而在烧结型镍-镉的镍基体表面形成薄的均匀的氧化镍膜的技术，则由于在含氧气氛中加热而引起的镍基体强度的降低可以有效地避免。

尽管以上已描述了本发明的正电极的性能是在非水溶液如用金属锂作为负极活性材料的锂系统和用锂夹层作为负极活性材料的锂系统，但是本发明的正电极也可被应用于水溶液型电池，无论其是一次电池，还是二次电池，例如，使用含锂离子作为电解质如硝酸锂水溶液等的电池。在此情况下，优选使用镍作为基体材料。

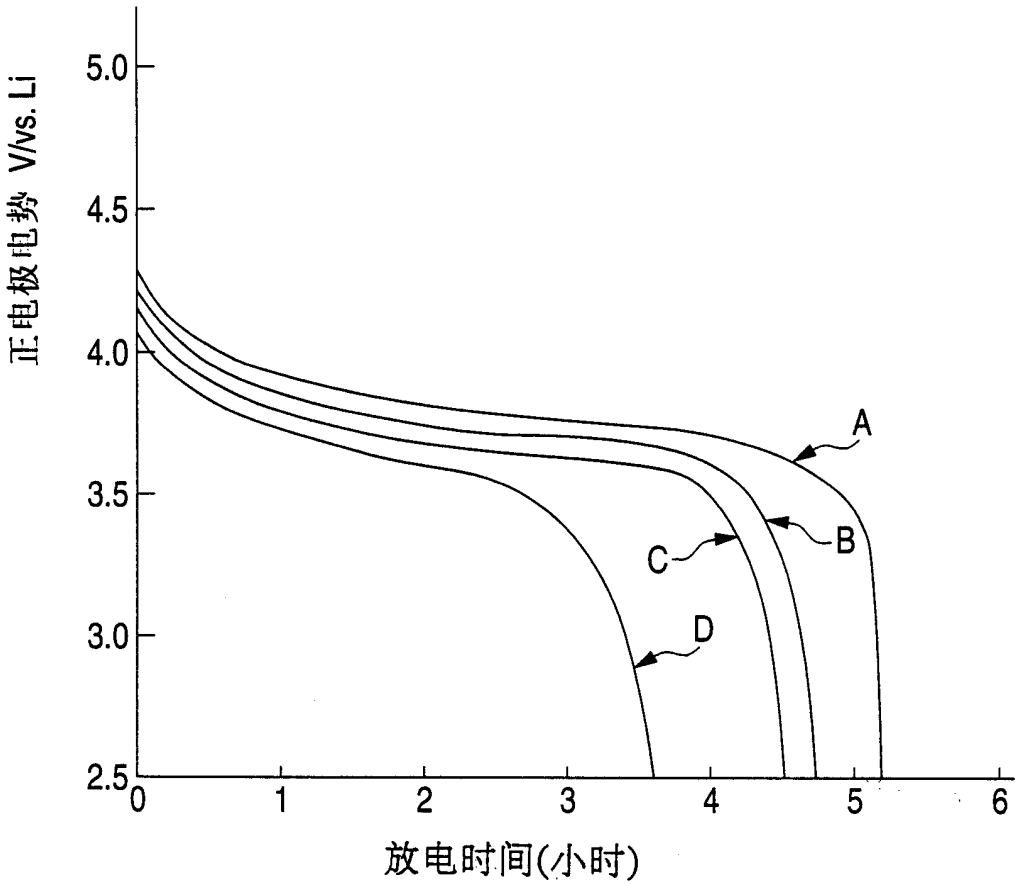

图 1

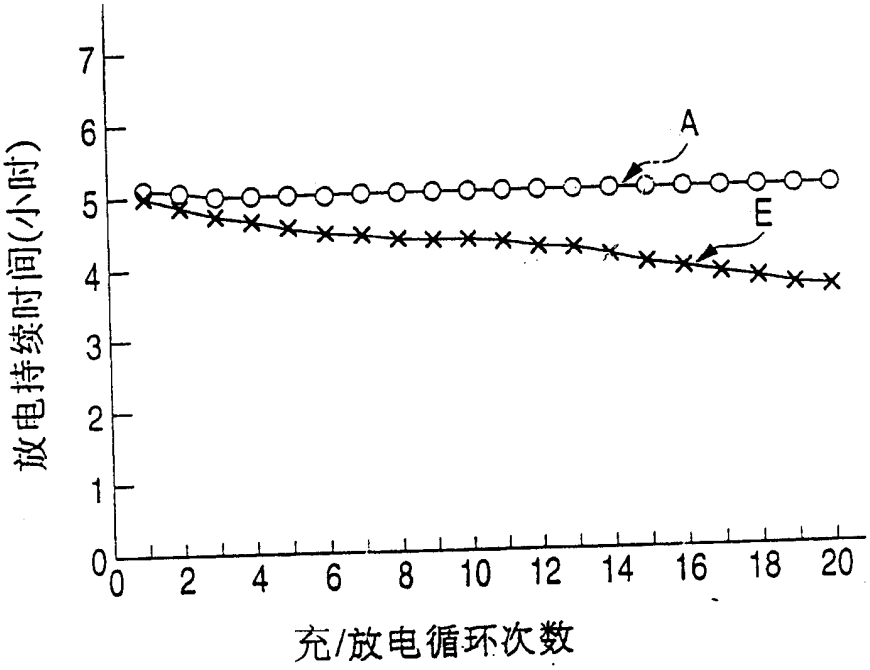

图 2