

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 4/48

H01M 4/52

H01M 10/40

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95117571.8

[45] 授权公告日 2001 年 12 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1076883C

[22] 申请日 1995.12.8

[21] 申请号 95117571.8

[30] 优先权

[32]1994.12.9 [33]JP [31]94-331531

[32]1995.2.13 [33]JP [31]95-49075

[73] 专利权人 日本电池株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 塚本寿 小松茂生

中村利通 中满和弘

[56] 参考文献

EP 0462575A2 1991.12.27 H01M4/48

US 5296319A 1994.3.22 H01M10/40

US 5427875A 1995.6.27 H01M4/02

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

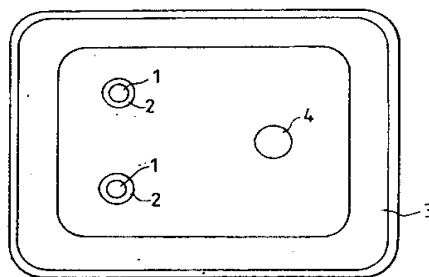
代理人 余 朦

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图页数 2 页

[54] 发明名称 锂二次电池

[57] 摘要

本发明提供一种锂二次电池,包括:含吸收和放出锂的材料的正极;含石墨的负性材料的负极;位于正负极之间的隔板;其特征在于,在满充电状态负极材料中吸收锂的数量小于所说负极锂吸收理论值的 55%。



ISSN 1008-4274

权利要求书

1. 锂二次电池,包括:含吸收和放出锂的材料的正极;含石墨的负性材料的负极;位于正负极之间的隔板;其特征在于,在满充电状态负极材料中吸收锂的数量小于所说负极锂吸收理论值的 55%。

2. 根据权利要求 9 的锂二次电池,其中,在满充电状态,负性材料锂的吸收量在 30%—50%的范围内。

说明书

锂二次电池

本发明涉及有机电解质电池,例如,锂二次电池或其它类似电池。

近年来,便携式无线电话,便携式个人计算机,便携式摄像机等电子设备已得到发展,因而,为了便于携带,各种电子设备趋于小型化。随着电子设备尺寸的减小,应使用高能量密度和重量轻的电池。满足上述要求的典型电池是锂二次电池。锂二次电池有一个锂体系的负极活性材料,例如,锂金属、锂合金、由碳附着的锂离子,或其它类似材料;还包含一个电解质溶液,它是由象 LiClO_4 , LiPF_6 等锂盐溶于其中的非质子有机溶液;还有一个正电极,主要含石墨。

锂二次电池由负极板、正极和隔板构成。在负极集电器中,负极板含有前面提到的负极活性材料,负极集电器对其进行支承;在正极集电器中,正极板含有一个和锂钴氧化物中的锂离子发生可逆电化学反应的正极活性材料,正极集电器对其进行支承。隔板含有电解质,位于正极和负极之间,防止正极和负极短路。

附带说明的是,为了提高锂二次电池充放电电压和能量密度,已提出了精确测定正极活性材料平均粒子尺寸的方法(日本未审查公开专利 No. Hei-1-304664 和 Hei-4-

162357)。然而,已发现即使同样的平均粒子尺寸,根据粒子尺寸分布,电池行为出现较大差异。

进而,因为锂二次电池的电解质溶液中使用易燃的有机溶剂,存在着一个安全问题。例如,当在满充电状态做钉试验时(把钉锤入电池,检查对蓄电池产生什么影响),由于被短路电流加热,电解质溶液着火,引起电池着火/冒烟。

为了避免着火/过热,常规方法是加厚电极以减少活性区域或加厚隔板,或为了减小短路电流,降低电解质溶液的电导率以增加电极间的电阻。另一方面,因为这种方法降低了电池的有效放电性能和低温性能,使安全性和电池性能相匹配发生困难。

本发明目的是提供一种具有优良电池性能的有机电解质二次电池,例如,寿命、安全性、放电性能和其它性能。

有机电解质二次电池构成为:负极;含有导电剂、粘合剂、正极活性材料的正极,正极活性材料由 $\text{LiM}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 构成,M表示除Co以外的至少一种过渡金属,X的范围为: $0 \leq x \leq 1.0$;位于正极和负极之间的隔板;有机电解质,存储在隔板中。正极的正极活性材料的比表面积范围是 $0.35\text{--}2.0\text{m}^2/\text{g}$ 。

本发明的锂二次电池构成为:含吸收和放出锂的材料的正极;含石墨的负性材料的负极;位于正负极之间的隔板;其特征在于,在满充电状态负极材料中吸收锂的数量小于所说负极锂吸收理论值的55%。

所以,本发明提代表和种具有长寿命和安全的有机电解

质二次电池。

图 1 是充放电循环和电池容量的关系曲线。

图 2 是锂吸收量和负电极板热稳定性相互关系图。

图 3 是钉试验中热性能曲线。

图 4A 是本发明锂二次电池平面图。

图 4B 是根据本发明电池的部分剖面图。

下面将对本发明作详细描述。

根据本发明的有机电解质二次电池是一个包含正极、负极、位于正负极之间的隔板和由隔板储存的有机电解质的二次电池。正极含有导电剂、粘合剂和 $\text{LiM}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 作为活性材料,这里 M 代表除 Co 以外的至少一种过渡金属,x 的范围是: $0 \leq x \leq 1.0$ 。在本发明二次电池中,正极活性材料的比表面积范围是 $0.35-2.0\text{m}^2/\text{g}$ 。 $\text{LiM}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 的特例是 LiCoO_2 、 $\text{LiMn}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.10}\text{Co}_{0.90}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.37}\text{Co}_{0.63}\text{O}_2$ 等。

在所述的有机电解质二次电池中,X 射线在正极活性材料的 X 射线衍射图中,(033)面峰值的半宽高度和(104)面峰值的半高宽度不大于 0.50,最好在 0.01—0.20 的范围内。

每个电极板包含用于使活性材料电连接的导电剂和是集电器中用于固定活性材料的粘合剂。因此,由于导电剂和粘合剂的含量,活性材料的含量相对降低了。所以,与体积相同,不含导电剂和粘合剂的理论电池相比,电池容量变小了。

在本发明中,由于活性材料的表面被导电剂和粘合剂覆

盖,为了把和正极活性材料表面接触的导电剂/粘合剂含量降低到最小要求值,正极活性材料比表面积确定为不大于 $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 。在这种情况下,导电剂含量被降到不大于 $8\text{wt}\%$ 。因而,活性材料含量保持相对较大。

相反地,如果正极活性材料比表面积太小,活性材料和电解质之间的反应面积变小,电流密度变得过大,所以当用大电流放电时,电压下降或容量降低。因而,在本发明中,正极活性材料的比表面积被选择为不小于 $0.35\text{m}^2/\text{g}$ 。

在本发明中,为了增加具有提高电池容量和寿命而保持必要反应面积的活性材料的含量,正极活性材料的单位表面积范围被限定为: $0.35\text{—}2.0\text{m}^2/\text{g}$ 。

另外,为了进一步提高电池容量和寿命,X射线衍射峰值的半高宽度被限定为上文所描述的。也就是说,半高宽度表示结晶度指数,当半高宽度减小,结晶度指数增加,当半高宽度增加,结晶度指数减小。因此,为了在高的活性材料粒子存储密度时,锂离子容易移动,应限定半高宽度在上述的最佳范围使活性材料的结晶度指数在最佳数值。结果,能得到大容量和能大电流放电。如果半高宽度大于 0.5 ,结晶度指数变低以至于活性材料粒子比重变轻以及存储密度变低和电池容量变小。相反地,如果半高宽度变成十分接近于零,结晶度指数太高而不能提供空隙,以至于锂离子几乎不能移动而不能大电流放电或当放电时,电压下降明显增加。

下面将依据本发明应用于方形锂离子二次电池的实例进行描述。

例 1

厚度 $20\mu\text{m}$ 的铝箔用作支承正极板的支承件。87wt% 的锂钴复合氧化物 LiCoO_2 作为活性材料、5wt% 的乙炔黑粉末作为导电剂、8wt% 的聚偏二氟乙烯 (PVDF) 作用粘合剂与 44wt% 的甲基吡咯烷酮混合成膏体。所用活性材料的比表面积和 X 射线衍射峰值半高宽度如表 1 所示。

表 1

序 号	比表面积 (m^2/g)	X 射线衍射峰值半高宽度	
		(033) 面	(104) 面
1	0.45	0.118	0.141
2	0.35	0.165	0.188
3	0.33	0.150	0.225

然后,将膏体涂在支承件的反面,涂层厚度为约 $250\mu\text{m}$ 并烘干。接着,间距为 $150\mu\text{m}$,彼此平行放置的两个热轧辊以 $1\text{m}/\text{min}$ 的给进速度转动,将涂有膏体的支承件放入两热轧辊之间辊压。热轧辊的芯棒含有加热器,加热器的状态被预先设定,以使轧辊表面工作时被加热到 150°C 。在滚压之后,膏体和支承件的叠层裁成 30mm 的宽度而得到除比表面积和活性材料间的结晶度指数不同外,形状和材料相同的三种正极板。

厚度 $20\mu\text{m}$ 的铜箔用作负极板的支承件。90wt% 的石墨

作为活性材料、10wt%的PVDF作为粘合剂与56wt%的甲基吡咯烷酮混合成膏体,将膏体涂在支承件的反面,以和制作正极板同样的方法烘干,辊压,裁成31mm的宽度制成负极板。

所用电解质是一种混合溶液,组成为:

乙烯碳酸酯:碳酸二乙酯:二甲基碳酸酯=2:1:2 (体积比),并含有1mol/l的 LiPF_6 。隔板是聚乙烯微孔膜,其厚度为25 μm ,宽度为32.5mm。

然后,正极板,隔板和负极板依次叠置,并且螺线式成椭圆形地缠绕在聚乙烯芯上,接着,电连接到正负电极引线并装入电池壳。再把电解质注入电池壳,最后焊接必要部位密封电池壳而制作成二次电池。

在25 $^{\circ}\text{C}$ 时,以200mA恒定电流和4.1V恒定电压对所得电池充电3小时,然后,用恒定电流400mA在25 $^{\circ}\text{C}$ 下放电至2.75V。重复上述充放电过程,测得50次循环后的电池容量。

图1是电池容量和充放电循环次数的关系曲线图。在图中,符号 $\triangle$, $\bullet$ 和 $\circ$ 分别表示No. 1, No. 2, 和 No. 3 正极活性材料的数据。

从图中可以明显看出,比本发明范围有更小的比表面积和更大的半高宽度的No. 3 活性材料制成的电池随着循环次数的增加,电池容量显著下降。反之,用本发明的No. 2 活性材料制成的电池,电池容量降低较慢,进而,用比表面积大、半高宽度小的No. 1 活性材料制成的电池保持高的容

量。

例 2

本例中的正极活性材料是锂镍钴复合氧化物 $\text{LiNi}_{0.10}\text{Co}_{0.90}\text{O}_2$, 该氧化物的比表面积为 $1.4\text{m}^2/\text{g}$, (003)面的半高宽度为 0.20 和(104)面的半宽高度为 0.20。除前述条件外, 用同例 1 相同的工艺制作电池, 然后, 进行充放电循环。

结果, 第 300 次的放电容量是 400mAh, 性能基本上与例 1 中用 No. 1 活性材料 LiCoO_2 制成的电池相同。

例 3

本例中的正极活性材料是锂钴复合氧化物 LiCoO_2 , 该氧化物的比表面积为 $1.8\text{m}^2/\text{g}$, (033)面的半高宽度为 0.105 且(104)面的半高宽度为 0.120。进而, 正极混合物的比例为 85wt% 的 LiCoO_2 、7wt% 的乙炔黑粉末和 8wt% 的 PVDF。除上述条件外, 用同例 1 相同的工艺制作电池, 然后, 对电池进行充放电循环。

结果, 第 300 次的放电容量是 390mAh, 性能基本上与例 1 中用 No. 1 活性材料 LiCoO_2 制成的电池相同。

对比例 1

本对比例中的正极活性材料是锂镍钴复合氧化物 $\text{LiNi}_{0.37}\text{Co}_{0.63}\text{O}_2$, 该氧化物的比表面积为 $2.2\text{m}^2/\text{g}$, (003)面的半高宽度为 0.215 且(104)面的半高宽度为 0.215。除上述条件外, 用同例 1 相同的工艺制作电池, 然后, 对电池进行充放电循环。

结果, 第 1 次循环的放电容量是 410mAh, 所以, 电池的

性能比例 1 中用 LiCoO_2 的任何电池都差。

对比例 2

本对比例中的正极活性材料是锂镍钴复合氧化物 $\text{LiNi}_{0.37}\text{Co}_{0.63}\text{O}_2$, 该氧化物的比表面积为 $0.28\text{m}^2/\text{g}$, (003) 面的半高宽度为 0.097 且 (104) 面的半高宽度为 0.100。除上述条件外, 用同例 1 相同的工艺制作电池, 然而, 对电池进行充放电循环。

结果, 从第 1 循环放电时起, 电压增加到不超过 2.20V。

对比例 3

本对比例中的正极活性材料是锂镍钴复合氧化物 $\text{LiNi}_{0.37}\text{Co}_{0.63}\text{O}_2$, 该氧化物的比表面积为 $2.3\text{m}^2/\text{g}$, (003) 面的半高宽度为 0.51 且 (104) 面的半高宽度为 0.52。虽然除上述条件外, 用同例 1 相同的工艺做制作电池试验, 不仅在制膏体时正极活性材料分散而且在膏体中正极活性材料凝结。结果, 膏体不能均匀涂在支承件上。

进一步地, 本发明的锂二次电池由能在正极吸收/放出锂的材料和在负极主要含石墨的材料组成。在锂二次电池中, 在满充电状态, 负极锂的吸收量小于负极锂吸收理论值的 55%。

本申请发明人通过试验得到样品, 使主要含石墨的负极锂吸收量发生各种变化, 密封样品在小尺寸不锈钢密封箱里, 用热差计 (DSC) 研究负极板的锂吸收量与热稳定性的关系。结果发现, 当锂吸收量小于图 2 (后面将描述) 所示的理论吸收量的 55% 时, 在 200°C 和 300°C 之间发热量明显增加。

根据图 2,当在满充电状态负极石墨的组成超过 $\text{Li}_{0.55}\text{C}_6$ 时,锂吸收量在 30%—50% 的范围中。

如下面的例子所示,发明人通过试验制作了各种在满充电状态时,在石墨负电极锂吸收量不同的电池,对电池做“钉试验”。结果发现,如图 3 所示,当石墨负电极中锂吸收量降低时,电池表面温度的最大值降低。这时, $\text{Li}_{0.45}\text{C}_6$ 和 $\text{Li}_{0.55}\text{C}_6$ 可观察到着火和冒烟,而 $\text{Li}_{0.45}\text{C}_6$ 不会发生这些现象。进而,随着蓄电池的内压的增加即使电池的安全阀打开不可行电池仍是很安全的。从前面的热差计的结果和钉试验结果可以发现,当在满充电状态,锂渗入主要含石墨的负极小于 55% 时,即,如图 2 所示,当石墨负电极小于 $\text{Li}_{0.55}\text{C}_6$, 电池的热量明显降低。

本发明人认为,上述现象的发生是由于当石墨负极中吸收锂含量低于 55% 时,尽管钉实验引起大的短路电流,从而导致电池内部温度升高,但石墨对热稳定,不会与象石墨与吸收锂之间直接作用产生的大量热量那样发生任何相互反应。

例 4

图 4A 是根据本发明的锂二次电池的平面图;图 4B 是根据本发明的电池的部分剖面图。本实例的电池是方形锂二次电池,铆钉型端 1 通过垫片 2 铆接固定到电池壳 3。电池壳 3 被设计为密封板和壳体由树脂膜层压在钢板上得到的材料模压,然后用双辊压密封法密封。标号 4 表示用金属膜制成的防爆阀型安全阀。标号 5 表示电池发生器,由带形正

负极板通过隔板螺线缠绕成椭圆形形成。电池发生器5的正极和负极板分别电连接到电池铆钉端1。

正极板是这样制成的：混合活性材料 LiCoO_2 、导电剂碳粉末和粘合剂聚偏氟乙烯，溶解上述混合物在溶剂甲基吡咯烷酮中制成膏体，把膏体涂在铝箔上，加热、压平、模压涂膏铝箔。

负极板是这样制成的：混合合成石墨和聚偏氟乙烯作为粘合剂，溶解混合物在溶剂甲基吡咯烷酮中制成膏体，把膏体涂在铜箔上，加热、压平、模压铜箔。

把电解质注入前面所述电池中。电解质组成为：碳酸亚乙酯：二甲基碳酸酯：碳酸二乙酯 $\text{PEC}(2:2:1) + 1\text{M LiPF}_6$ 。

本发明的电池为，当电流满充电到4.1V时；通过修正正负极板活性材料含量使吸收入负极石墨的锂含量确定为小于理论值的55% ($\text{Li}_{0.55}\text{C}_6$)。这样，通过试验得到除吸入各自负极的锂含量如表2所示外，结构相同的(A)、(B)、(C)三种电池。

为了便于比较，电池(D)和(E)和上述电池具有相同结构，但在满充电状态时吸入负极的锂含量超过理论吸收量的55%。

表 2

电池号	放完电时,吸入负电极的锂含量	放电容量 (mAh)
(A)	$\text{Li}_{0.52}\text{C}_6$	870
(B)	$\text{Li}_{0.45}\text{C}_6$	820
(C)	$\text{Li}_{0.40}\text{C}_6$	760
(D)	$\text{Li}_{0.55}\text{C}_6$	980
(E)	$\text{Li}_{0.62}\text{C}_6$	1040

对这些电池做上述的钉试验,得到图 2 的结果。从钉试验清楚表明,在满充电状态时,吸入负极石墨的锂含量小于理论吸收值的 55% 时,锂二次电池的安全性和很高,避免了着火/冒烟。

说明书附图

图 1

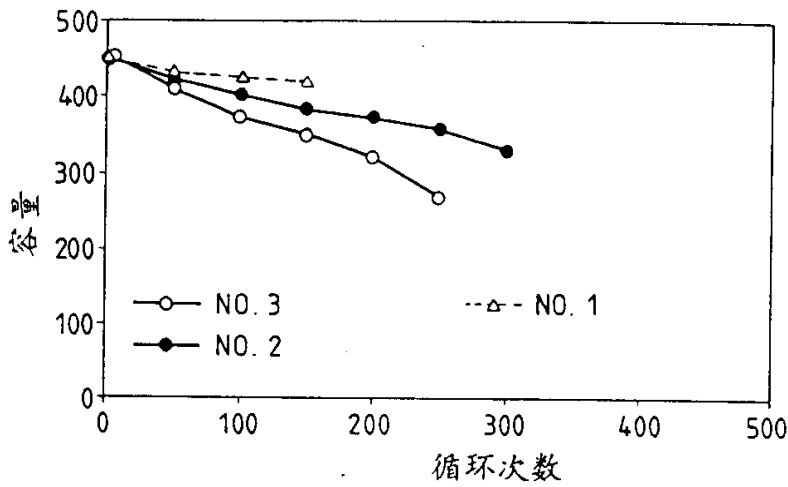


图 2

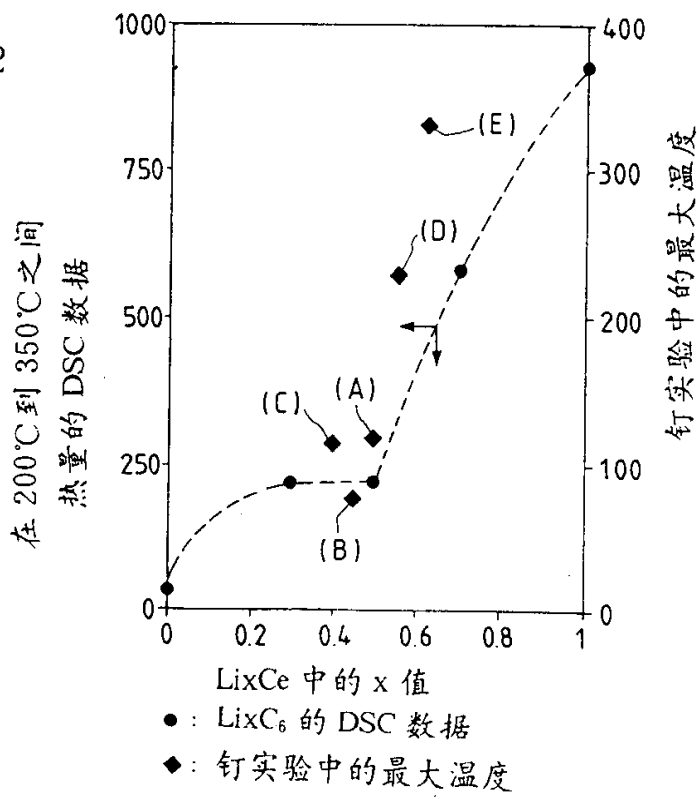


图 3

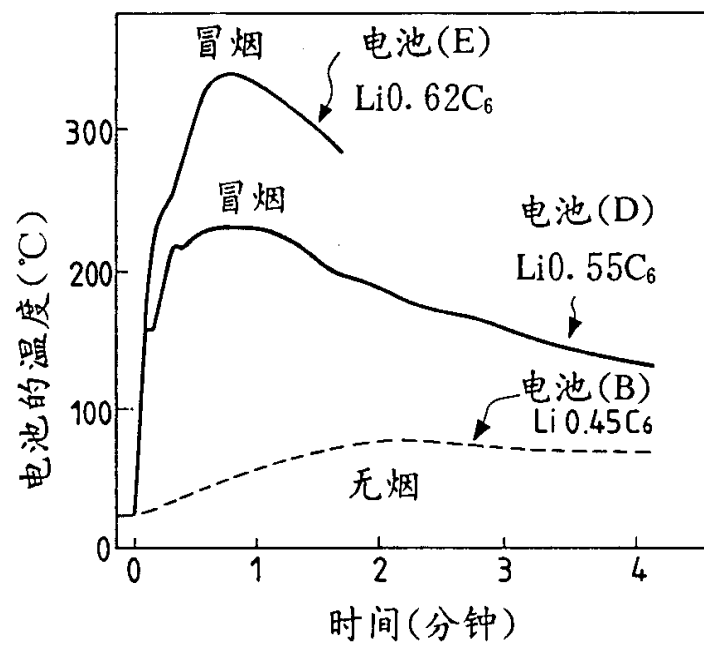


图 4A

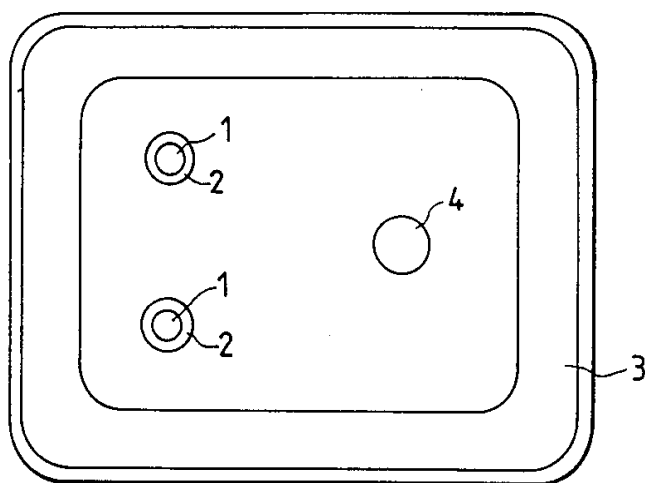


图 4B

