



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 183 369** ⁽¹³⁾ **C2**

(51) МПК⁷ **H 01 M 4/58, 10/40**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

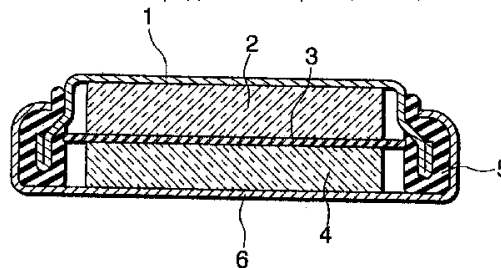
- (21), (22) Заявка: 99128112/09, 27.05.1998
- (24) Дата начала действия патента: 27.05.1998
- (30) Приоритет: 27.05.1997 JP 9/136659
27.05.1997 JP 9/136664
27.05.1997 JP 9/136666
27.05.1997 JP 9/136667
- (46) Дата публикации: 10.06.2002
- (56) Ссылки: JP 7-326356 A, 12.12.1995. SU 1691914 A1, 15.11.1991. US 4939049 A, 03.07.1990. JP 7-142056 A, 02.06.1995.
- (85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 27.12.1999
- (86) Заявка РСТ: JP 98/02316 (27.05.1998)
- (87) Публикация РСТ: WO 98/54776 (03.12.1998)
- (98) Адрес для переписки: 129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3, ООО "Юридическая фирма Городисский и Партнеры", Ю.Д.Кузнецову, рег.№ 595

- (71) Заявитель: ТДК КОРПОРЕЙШН (JP), ДЬЮРАСЕЛЛ, Э ДИВИЖН ОФ ДЗЕ ДЖИЛЛЕТТ КОМПАНИ (US)
- (72) Изобретатель: КУРОСЕ Сигео (JP), ИИДЗИМА Тадайоси (JP), ТАКАХАСИ Тецуя (JP), АДАМСОН Дэвид В. (US)
- (73) Патентообладатель: ТДК КОРПОРЕЙШН (JP), ДЬЮРАСЕЛЛ, Э ДИВИЖН ОФ ДЗЕ ДЖИЛЛЕТТ КОМПАНИ (US)
- (74) Патентный поверенный: Кузнецов Юрий Дмитриевич

(54) ЭЛЕКТРОД ДЛЯ АККУМУЛЯТОРА С НЕВОДНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

(57) Изобретение относится к электроду для аккумулятора с неводным электролитом. Согласно изобретению электрод содержит активный материал, электропроводящую добавку и связующее. Активный материал $Li_xNi_yM_zO_2$ ($0,8 < x < 1,5$, $0,8 < y + z < 1,2$, $0 \leq z < 0,35$; M - по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из Co, Mg, Ca, Sr, Al, Mn, Fe), у которого значение среднего диаметра частиц находится в диапазоне 2,0 - 50 мкм, определяемом шириной кривой распределения частиц по размеру на половине ее высоты. Связующее представляет собой фторкаучук или поливинилиденфторид. Электропроводящая

добавка представляет собой графит, когда связующее - поливинилиденфторид. Техническим результатом изобретения является увеличение емкости аккумулятора и гибкости электрода. 2 с.п. ф-лы, 1 ил., 3 табл.



RU 2 1 8 3 3 6 9 C 2

RU 2 1 8 3 3 6 9 C 2



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 183 369** ⁽¹³⁾ **C2**
 (51) Int. Cl.⁷ **H 01 M 4/58, 10/40**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

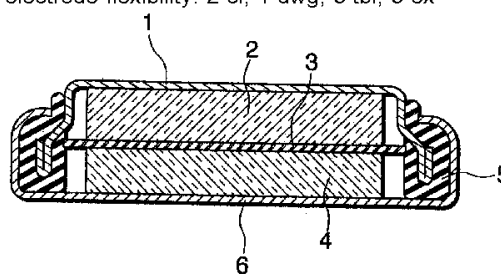
(21), (22) Application: 99128112/09, 27.05.1998
 (24) Effective date for property rights: 27.05.1998
 (30) Priority: 27.05.1997 JP 9/136659
 27.05.1997 JP 9/136664
 27.05.1997 JP 9/136666
 27.05.1997 JP 9/136667
 (46) Date of publication: 10.06.2002
 (85) Commencement of national phase: 27.12.1999
 (86) PCT application:
 JP 98/02316 (27.05.1998)
 (87) PCT publication:
 WO 98/54776 (03.12.1998)
 (98) Mail address:
 129010, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3,
 OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
 Partnery", Ju.D.Kuznetsovu, reg.No 595

(71) Applicant:
 TDK KORPOREJShN (JP),
 D'JuRASELL, Eh DIVIZhN OF DZE DZhILLETT
 KOMPANI (US)
 (72) Inventor: KUROSE Sigeo (JP),
 IIDZIMA Tadajosi (JP), TAKAKhASI Tetsuja
 (JP), ADAMSON Dehvid V. (US)
 (73) Proprietor:
 TDK KORPOREJShN (JP),
 D'JuRASELL, Eh DIVIZhN OF DZE DZhILLETT
 KOMPANI (US)
 (74) Representative:
 Kuznetsov Jurij Dmitrievich

(54) **ELECTRODE FOR STORAGE BATTERY WITH NONAQUEOUS ELECTROLYTE**

(57) Abstract:
 FIELD: electrical engineering. SUBSTANCE: electrode has active material, electricity conducting dope, and binder. Active material $Li_xNi_yM_zO_2$ ($0,8 < x < 1,5$, $0,8 < y + z < 1,2$, $0 \leq z < 0,35$; M is at least one element chosen from group of Co, Mg, Ca, Sr, Al, Mn, Fe) whose particles are of average diameter ranging between 2.0 and 50 μ m estimated by width of distribution curve of particles according to their size through half their height. Binder is, essentially, fluorine rubber or polyvinylidene fluoride. Electricity conducting dope is graphite when

polyvinylidene fluoride is used as binder. EFFECT: enhanced battery capacity and electrode flexibility. 2 cl, 1 dwg, 3 tbl, 3 ex



RU 2 183 369 C2

RU 2 183 369 C2

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к электроду для аккумулятора с неводным электролитом, а более конкретно - к электроду аккумулятора с неводным электролитом, который содержит в качестве активного материала композиционный оксид на основе лития и который обладает очень высокой гибкостью.

ПРЕДШЕСТВУЮЩИЙ УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

В последнее время большие успехи сделаны в разработке устройств в области электроники, создаются различные устройства, такие как видеокамеры, камеры на жидких кристаллах, портативные телефоны, портативные компьютеры и текстовые процессоры. В связи с этим назрела необходимость в уменьшении размера и веса и достижении высокой плотности энергии в аккумуляторных батареях, которые предназначены для использования в качестве источников питания для этих электронных устройств.

Обычно для этих электронных устройств используются свинцовые аккумуляторы или никель-кадмиевые аккумуляторы. Эти традиционные аккумуляторы не могут в достаточной степени удовлетворять требованиям, касающимся уменьшения размера и веса, а также получения высокой плотности энергии.

Поэтому разработаны аккумуляторы с неводным электролитом, использующие неводный электролитический раствор, содержащий соль лития, растворенную в неводном растворителе. В этих аккумуляторах с неводным электролитом в качестве материала отрицательного электрода используется металлический литий, сплав лития или углеродный материал, способный поглощать и выделять ионы лития, а в качестве материала положительного электрода используется композиционный оксид на основе литий-кадмия.

Имея высокое рабочее напряжение 3-4 В, аккумуляторы с неводным электролитом такого типа могут быть выполнены с высокой плотностью энергии и великолепными характеристиками циклирования, имеющие лишь небольшую величину саморазряда.

В настоящее время проводятся исследования, касающиеся разработки активных материалов и др., для того, чтобы получить дополнительное уменьшение размера и веса, а также увеличение плотности энергии в аккумуляторах с неводным электролитом. Что касается активных материалов для положительного электрода, то предлагаются также Ni-содержащие композиционные оксиды на основе лития, такие как композиционные оксиды на основе литий-никель и композиционные оксиды на основе литий-никель-кобальт.

Например, в японской патентной заявке 8-4007/1996, входящей в уровень техники, относящейся к электродам для аккумуляторов с неводным электролитом, раскрыто связующее вещество в электроде для аккумулятора с неводным электролитом. В качестве связующего в этой публикации описан высокомолекулярный сополимер фтористого типа, состоящий в основном из нижеприведенных мономерных звеньев А, В и

С в определенном молярном отношении, где

А - это $-\text{CH}_2\text{-CF}_2-$,

В - это $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{-CF}_2-$,

С - это $-\text{CF}_2\text{-CF}_2-$.

5 Несмотря на то, что в публикации дается описание растворителя для растворения связующего, но в нем отсутствуют сведения о гибкости такого электрода.

В выложенной японской патентной заявке 4-215252/1992 раскрыт аккумулятор с неводным электролитом, включающий положительный электрод, содержащей активный материал положительного электрода и электропроводящую добавку, отрицательный электрод и неводный электролит. В этом аккумуляторе в качестве электропроводящей добавки используется чешуйчатый графит. В публикации приводятся сведения об уменьшении внутреннего сопротивления аккумулятора, что является техническим результатом изобретения. Однако в публикации отсутствуют сведения о гибкости электрода.

В выложенной японской патентной заявке 6-111823/1994 раскрыто связующее вещество в электроде для аккумулятора с неводным электролитом. В этой публикации в качестве связующего описан денатурированный поливинилиденфторид, содержащий в основной цепи по меньшей мере одно звено гексафторпропилена, представляемого формулой $-\text{CF}_2\text{-CF}(\text{CF}_3)-$. Несмотря на то, что в публикации приведено описание стабильности смеси-суспензии, но в ней отсутствуют сведения о гибкости электрода.

В выложенной японской патентной заявке 9-274920/1997 описан в качестве связующего вещества в аккумуляторе с неводным электролитом поливинилиденфторид, имеющий среднюю молекулярную массу M_n более чем $1,0 \cdot 10^5$. Несмотря на то, что в публикации дается описание увеличения силы связывания токоотвода с покрывающей пленкой, содержащей порошок из активного материала и связующее, но в ней отсутствуют сведения о гибкости покрывающей пленки.

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩЕСТВА ИЗОБРЕТЕНИЯ

При исследовании характеристик композиционного оксида на основе лития было обнаружено, что гибкость композиционного оксида на основе лития изменяется в зависимости от его формы. Если изменяется гибкость, тогда возникает проблема, связанная с тем, что при включении в аккумулятор композиционного оксида на основе лития будет уменьшаться степень свободы в отношении формы этого материала.

Задача настоящего изобретения заключается в разрешении вышеупомянутых проблем, существующих в аналогах изобретения, и в создании электрода аккумулятора с неводным электролитом, который может обеспечить большую емкость аккумулятора и который обладает повышенной гибкостью.

60 Были проведены исследования и обнаружено, что когда композиционный оксид на основе литий-никель, для которого ширина кривой распределения частиц по размеру при половинной величине, соответствующей среднему диаметру частиц (т.е. на полувысоте кривой распределения), попадает в определенный диапазон, объединен с

подходящим связующим веществом или подходящим связующим веществом и подходящей электропроводящей добавкой, то может быть получен электрод, обладающий превосходной гибкостью.

В настоящем изобретении предлагается электрод для аккумулятора с неводным электролитом, содержащий по меньшей мере композиционный оксид на основе лития в качестве активного материала, электропроводящую добавку и связующее, при этом упомянутый активный материал содержит $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_z\text{O}_2$ (где x удовлетворяет соотношению $0,8 < x < 1,5$, $y+z$ удовлетворяет соотношению $0,8 < y+z < 1,2$, z удовлетворяет соотношению $0 \leq z < 0,35$, а M - по меньшей мере один элемент, выбранный из Co, Mg, Ca, Sr, Al, Mn и Fe), имеющий ширину распределения частиц по размеру при половинном значении, соответствующем среднему диаметру частиц, в диапазоне 2,0-50 мкм, а упомянутое связующее содержит фторкаучук.

Кроме того, согласно настоящему изобретению предлагается электрод для аккумулятора с неводным электролитом, содержащий, по меньшей мере, композиционный оксид на основе лития в качестве активного материала, электропроводящую добавку и связующее, при этом активный материал содержит $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_z\text{O}_2$ (где x удовлетворяет соотношению $0,8 < x < 1,5$, $y+z$ удовлетворяет соотношению $0,8 < y+z < 1,2$, z удовлетворяет соотношению $0 \leq z < 0,35$, а M - по меньшей мере один элемент, выбранный из Co, Mg, Ca, Sr, Al, Mn и Fe), имеющей ширину распределения частиц по размеру при половинном значении, соответствующем среднему диаметру частиц, в диапазоне 2,0-50 мкм, упомянутая электропроводящая добавка содержит графит, а упомянутое связующее содержит поливинилиденфторид.

Поскольку в электроде, предложенном в настоящем изобретении, композиционный оксид на основе лития, имеющий ширину кривой распределения частиц по размеру при половинном значении, соответствующем среднему диаметру частиц, в определенном диапазоне, соединен с подходящим связующим или подходящим связующим и подходящей электропроводящей добавкой, то активный материал может быть плотно упакован при сохранении гибкости электрода, тем самым обеспечиваются великоплетные характеристики аккумулятора и гибкость электрода.

Подробное описание предпочтительных вариантов воплощения изобретения

Композиционный оксид на основе лития, который используется в настоящем изобретении, характеризуется общей формулой: $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_z\text{O}_2$ (где x удовлетворяет соотношению $0,8 < x < 1,5$, $y+z$ удовлетворяет соотношению $0,8 < y+z < 1,2$, z удовлетворяет соотношению $0 \leq z < 0,35$, а M - по меньшей мере один элемент, выбранный из Co, Mg, Ca, Sr, Al, Mn и Fe).

Примером способа получения такого композиционного оксида на основе лития является, например, технологический процесс, в котором основная соль металла и щелочное, растворимое в воде, соединение лития, содержащее, соответственно, анион, который улетучивается во время

прокаливания $\text{LiMetal} \text{ } ^{3+}\text{O}_2$ (где Металл содержит Ni в качестве основного компонента и дополнительно содержит по меньшей мере один элемент, выбранный из Co, Mg, Sr, Al, Mn и Fe), могут вступать в реакцию в водной среде с образованием суспензии, которая затем высушивается и прокаливается.

Основная соль металла характеризуется общей формулой:

Металл $^{2+}(\text{OH})_{2-nk}(\text{A}^{n-})_k \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Здесь

Металл $^{2+}$ - это ион, содержащий Ni в качестве основного компонента и возможно содержащий по меньшей мере один элемент, выбранный из Co, Mg, Ca, Sr, Al, Mn и Fe. A^{n-} представляет анион с валентностью n (где n от 1 до 3), такой как, например, ион нитрата, ион хлорида, ион бромиды, ион ацетата или ион карбоната. Кроме того, k удовлетворяет соотношению $0,03 \leq k \leq 0,3$; а m удовлетворяет соотношению $0 \leq m < 2$.

Основная соль металла, представляемая вышеупомянутой формулой, может быть получена следующим образом: добавляется к водному раствору Металл $^{2+}$ щелочь примерно от 0,7 до 0,95 эквивалента, предпочтительно примерно от 0,8 до 0,95 эквивалента относительно Металл $^{2+}$, и проводится реакция между ними при температуре примерно 80°C или ниже. Затем полученный в результате реакции продукт выдерживается при температуре 40 °C-70°C в течение 0,1-10 часов, после чего промывается водой для удаления побочного продукта. Щелочь, используемая в реакции, может быть гидроксидом щелочного металла, такая как гидроксид натрия, гидроксидом щелочноземельного металла, такая как гидроксид кальция, аниом или другим подобным соединением.

Основная соль металла, выбранная из соединений, характеризующихся вышеупомянутой формулой, и одно или несколько соединений лития, выбранных из гидроксида лития, карбоната лития, их гидратов и других подобных соединений, вступают в реакцию в воде при концентрации в диапазоне от 5 до 25 мас.% и при температуре в диапазоне от комнатной температуры до 100°C с образованием суспензии, которая затем подвергается распылительной сушке для улучшения однородности получаемой композиции по форме.

Композиционный оксид на основе лития может быть получен путем термической обработки высушенного продукта, прокаливанием в атмосфере окислительного газа, содержащего воздух, кислород, озон или подобные вещества, при температуре в диапазоне примерно от 700 до 1000°C в течение примерно 0,1-20 часов.

Другой пример способа получения композиционного оксида на основе лития, используемого в настоящем изобретении, представляет собой технологический процесс, в котором используется растворимое в воде соединение лития и основной карбонат металла, полученный из соединения металла, растворимого в воде.

Соединение металла, растворимое в воде, которое используется в этом технологическом процессе, представляет собой нитрат, сульфат, хлорид металла или другое

подобное соединение. Это растворимое в воде соединение металла может содержать соединение никеля в качестве главного компонента и может быть смешено с заданным количеством другого растворимого в воде соединения металла так, что по меньшей мере один элемент, выбранный из Co, Mg, Ca, Al, Mn и Fe, может быть смешен с ним.

Основной карбонат металла может быть получен с помощью фильтрации и сушки осадка, полученного в результате реакции в воде смеси вышеупомянутых растворимых в воде соединений металла с соединением, выбранным из группы, состоящей из карбоната щелочи, бикарбоната щелочи, карбоната аммония и бикарбоната аммония, или осадка, полученного в случае присутствия в вышеупомянутой реакционной системе гидроксида натрия. В этом случае для получения хорошего осадка предпочтительно использовать карбонат в небольшом избытке, а также важно регулировать условия перемешивания, чтобы регулировать удельную площадь поверхности осадка.

К полученному таким образом основному карбонату металла добавляется порошок растворимого в воде соединения лития, например, такого, как карбонат лития или гидроксид лития, в требуемом соотношении металла к Li. Полученная в результате смесь в порошкообразном виде сначала нагревается до температуры 300-500 °C в присутствии инертного газа или кислородсодержащего газа. Этот нагрев приводит к разложению только основного карбоната металла, вследствие чего из кристаллической структуры выделяется газ угольной кислоты. Этот нагрев продолжается до тех пор, пока по существу не прекратится образование газа угольной кислоты, так что весь основной карбонат металла превратится в оксид металла, имеющий многочисленные мелкие поры.

После того, как образование газа угольной кислоты по существу прекратится, температуру дополнительно повышают для того, чтобы расплавленное, растворимое в воде соединение лития проникало в мелкие поры оксида металла. Благодаря этому эти два соединения будут находиться в предельно тесном контакте. В этот момент полученный в результате продукт прокаливается при температуре 700-900 °C в присутствии кислорода или воздуха, обогащенного кислородом, и Ni переходит из двухвалентного в трехвалентный с образованием композитного оксида на основе лития.

Чем больше удельная площадь поверхности используемого основного карбоната металла (например, более чем 100 м²/г), тем это более предпочтительно, поскольку будет более интенсивно происходить выделение газа и образование мелких пор после предварительного прокаливания.

Используемый в настоящем изобретении композиционный оксид на основе лития характеризуется вышеупомянутой структурной формулой $Li_xNi_yM_zO_2$, где x удовлетворяет соотношению $0,8 < x < 1,5$, y+z удовлетворяет соотношению $0,8 < y+z < 1,2$, z удовлетворяет соотношению $0 \leq z < 0,35$, M - по меньшей мере один элемент, выбранный

из Co, Mg, Ca, Sr, Al, Mn и Fe. Он имеет ширину кривой распределения частиц по размеру при половинном значении, соответствующем среднему диаметру частиц, в диапазоне 2,0-50 мкм. Распределение частиц по размеру измеряется с помощью метода дифракции/рассеяния лазерного излучения.

В настоящем изобретении средний диаметр частиц композиционного оксида на основе лития предпочтительно 1,0-30 мкм, более предпочтительно 2,0-20 мкм. Ширина кривой распределения частиц по размеру при половинном значении от соответствующего среднему диаметру частиц предпочтительно 2,0-20 мкм.

Композиционный оксид на основе лития, имеющий такое распределение частиц по размеру, может быть получен путем классификации, т.е. разделения композиционного оксида на основе лития, полученного с помощью вышеупомянутого технологического процесса.

Если значение полутолщины меньше, чем 2,0 мкм, то величина зазора между частицами активного материала в электроде будет большой и упаковка будет недостаточно плотной, поскольку частицы имеют однородный размер. Следовательно, для увеличения емкости электрода потребуется выполнение операции по увеличению сжатия электрода с помощью вышеупомянутой валковой пресс-машины. Кроме того, представляет значительные трудности изготовить композиционный оксид на основе лития, имеющий такое значение полутолщины, и потребуется очень большое число этапов изготовления, что крайне непрактично.

С другой стороны, если значение полутолщины превышает 50 мкм, то в смеси будут сосуществовать большие частицы и мелкие частицы, поэтому упаковка активного материала будет очень хорошей. В этом случае, несмотря на то, что это представляет собой достоинство с точки зрения емкости электрода, электрод будет обладать плохой физической гибкостью, поэтому он будет жестким и будут возникать проблемы, связанные с растрескиванием и разрушением электрода.

Если в качестве активного материала положительного электрода используется композиционный оксид на основе лития, имеющий распределение частиц по размеру, согласно настоящему изобретению, то активный материал может быть плотно упакован при сохранении гибкости электрода, поэтому плотность энергии может быть значительно увеличена. Таким образом, возможно получение электрода аккумулятора с неводным электролитом, имеющего преимущество частиц никельсодержащего композиционного оксида на основе лития, которые менее дорогие и имеют большую емкость.

В настоящем изобретении используется связующее фторкаучук или поливинилиденфторид (ПВДФ). Примеры используемых в настоящем изобретении фторкаучуков включают сополимеры типа винилиденфторид-гексафторпропилен (ВДФ-ГФП), сополимеры типа винилиденфторид-гексафторпропилен-тетрафторэтилен (ВДФ-ГФП-ТФЭ), сополимеры типа

винилиденфторид-пентафторпропилен (ВДФ-ПФП), сополимеры типа винилиденфторид-пентафторпропилен-тетрафторэтилен (ВДФ-ПФП-ТФЭ), сополимеры типа винилиденфторид-перфторметилвинилэфир-тетрафторэтилен (ВДФ-ПФМВЭ-ТФЭ), сополимеры типа этилен-тетрафторэтилен и сополимеры типа пропилен-тетрафторэтилен. Может также использоваться фторсодержащий полимер, в котором водород в основной цепи замещен алкильной группой (группами).

Количество добавляемого связующего предпочтительно от 1 до 20 мас.%, более предпочтительно от 2 до 15 мас.%, хотя это зависит от удельной площади поверхности и от распределения частиц активного вещества по размеру, а также от электропроводящей добавки, напряжения предлагаемого электрода и других параметров.

Ниже указана используемая в настоящем изобретении электропроводящая добавка.

Когда в качестве связующего используется полимер типа фторкаучука, а не поливинилиденфторид (ПВДФ), то на электропроводящую добавку нет специальных ограничений и может использоваться любое электропроводящее вещество, если оно не подвергается химическому изменению. Примеры электропроводящих добавок обычно включают графиты, такие как природный графит (графит с прожилками, чешуйчатый графит и другие) и искусственный графит, углеродные сажи, такие как ацетиленовая сажа, сажа Кетъен, газовая канальная сажа, печная сажа и тепловая сажа, электропроводящие волокна, такие как угольное волокно, угольное волокно, выращенное в газообразной фазе, и металлическое волокно, а также металлические порошки, такие как медь, никель, алюминий и серебро. Среди этих веществ предпочтительными являются ацетиленовая сажа и чешуйчатый графит. Вышеупомянутые электропроводящие добавки могут использоваться либо по отдельности, либо в сочетании.

Более конкретно, электропроводящей добавкой может быть одна из семейств LF, выпускаемых Chuetsu Graphite Works Co., Ltd., семейств UFG, выпускаемых Showa Denko K. K., семейств KS, выпускаемых LONZA Co., Ltd., семейств MICROCARBO-G, выпускаемых Kansai Netsukagaku Co., Ltd., Ecoscarbons, выпускаемые Ecos Giken Co., Ltd., и другие.

Если в качестве связующего в настоящем изобретении используется поливинилиденфторид (ПВДФ), то используемая электропроводящая добавка ограничивается графитами из вышеупомянутых графитов. Если используются не графиты, а другие вещества, то уменьшается гибкость электрода, поэтому в электроде образуются трещины при формировании аккумуляторной батареи с таким электродом. Среди графитов предпочтительным является чешуйчатый графит.

В высушенной покрывающей пленке количество добавляемого электропроводящего вещества предпочтительно от 0,1 до 15 мас.%, более

предпочтительно от 1 до 10 мас.%. Если это количество меньше, чем 0,1 мас.%, то электропроводность будет недостаточной и это будет приводить к уменьшению емкости. С другой стороны, если количество электропроводящей добавки превышает 15 мас.%, то будет уменьшаться количество активного материала, который является рабочим, и, следовательно, в этом случае также будет происходить уменьшение емкости.

Растворитель, используемый для материала покрывающей смеси на основе активного материала электрода, не ограничивается, поэтому может использоваться общий органический растворитель. Примеры используемых в настоящем изобретении органических растворителей включают насыщенные углеводороды, такие как гексан, ароматические углеводороды, такие как толуол и ксилол, спирты, такие как метанол, этанол, пропанол и бутанол, кетоны, такие как ацетон, метилэтилкетон, метилизобутилкетон и диизобутилкетон, сложные эфиры, такие как этилацетат и бутилацетат, простые эфиры, такие как тетрагидрофуран, диоксан и диэтиловый эфир, амиды, такие как N,N-диметилформамид, N-метилпирролидон и N,N-диметилацетамид, и галогенированные углеводороды, такие как этиленхлорид и хлорбензол. Среди этих веществ предпочтительными являются растворители амидного типа, поскольку они могут растворять фторсодержащие полимеры. Эти растворители могут использоваться либо по отдельности, либо в виде смеси из двух или более растворителей.

Материал покрывающей смеси на основе активного материала электрода может быть приготовлен путем смешивания активного материала, электропроводящей добавки, связующего и органического растворителя и приготовления из них суспензии с помощью обычного способа. Например, они смешиваются в сухом воздухе или в инертном газе с помощью роликовой мельницы.

Приготовленный материал покрывающей смеси наносится на токоотвод и высушивается. К токоотводу не накладывается специальных требований, он может быть выполнен из любого электропроводящего вещества, которое не подвергается химическому изменению, когда оно находится в аккумуляторе.

Например, токоотвод может быть выполнен из алюминия, сплава алюминия, никеля, нержавеющей стали, титана или другого подобного вещества. Помимо этих металлов также могут использоваться алюминий или нержавеющая сталь, поверхность которых обработана углеродом, никелем или титаном. Особенно предпочтителен алюминий или сплав алюминия. Токоотвод может быть в виде фольги, в виде пленки, в виде сетки, пористым, вспененным или в другом подобном виде. Толщина токоотвода от 1 до 100 мкм, предпочтительно от 1 до 50 мкм.

Материал покрывающей смеси на основе активного материала электрода наносится на токоотвод с помощью обычного хорошо известного способа нанесения покрытия, например нанесением реверсивным валиком,

нанесением прямым валиком, нанесением с помощью ножевого устройства, нанесением с помощью экструзионного сопла, нанесением поливом, нанесением гравюрным валиком, нанесением с удалением излишков с помощью планки, нанесением окунанием, нанесением легким касанием, нанесением сдавливанием. Среди этих способов нанесения покрытия предпочтительным является нанесение с помощью экструзионного сопла, с помощью которого может быть получено хорошее состояние поверхности покрывающего слоя при подходящем выборе состава растворителя смеси и условий сушки, чтобы покрывающий материал наносился на токоотвод со скоростью от 5 до 100 м/мин.

Температура сушки составляет приблизительно 30-150°C, более предпочтительно 50-140°C. Если температура сушки меньше 30°C, то растворитель не будет высушиваться в достаточной степени. С другой стороны, если температура сушки превышает 150°C, то связующее может не распределиться однородно по поверхности электрода, поскольку скорость испарения растворителя слишком высокая, что приводит к ухудшению свойств электрода.

Толщина, длина и ширина покрывающего слоя определяются конечными размерами полученного аккумулятора. Толщина покрывающего слоя предпочтительно регулируется после этапа нанесения покрытия путем обычной обработки на каландре. Давление при обработке предпочтительно от 0,2 до 10 т/см, а температура предпочтительно от 10 до 150°C.

Изобретение поясняется описанием предпочтительного варианта выполнения со ссылками на сопровождающий чертеж, на котором изображено поперечное сечение, иллюстрирующее аккумулятор типа монеты, используемый в настоящем изобретении для измерения характеристик аккумулятора.

СПОСОБ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Пример 1

Активный материал положительного электрода готовился следующим образом.

Нитрат никеля и нитрат кобальта смешивались в водном растворе в соотношении Ni/Co (молярное отношение) 0,8/0,2 для образования осадка, который высушивался с помощью распылительной сушки, в результате получались частицы приблизительно сферической формы. Эти частицы и гидроксид лития смешивались в соотношении Li/Ni/Co (молярное отношение) 1/0,8/0,2, а полученная в результате смесь прокаливалась для получения $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$.

При изучении фотографии, полученной с помощью электронного микроскопа, было обнаружено, что форма частиц активного материала в основном сферическая. Кроме того, с помощью микротрекового анализатора размера частиц (изготовленного Nikkiso Co., Ltd.) было измерено распределение частиц активного материала по размеру. Средний диаметр частиц составил 10 мкм, а ширина распределения при значении половины величины толщины для среднего диаметра частиц составила 60 мкм. Активный материал был классифицирован (разделен на фракции) на образец, имеющий ширину распределения

1,0 мкм при значении половины величины толщины для среднего диаметра частиц (Сравнительный Пример 1-1), образец с шириной 2,0 мкм (Пример 1-1), образец с шириной 5,0 мкм (Пример 1-2), образец с шириной 10 мкм (Пример 1-3), образец с шириной 20 мкм (Пример 1-4) и образец с шириной 50 мкм (Пример 1-5). Кроме того, активный материал, который не подвергался классификации, т.е. материал, имеющий ширину на значении половины величины толщины 60 мкм, также использовался в качестве образца (Сравнительный Пример 1-2).

Образцы активных материалов использовались для приготовления покрывающей смеси на основе активного материала, имеющих следующие составы.

Состав смеси, мас.ч.:

Активный материал положительного электрода:

$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ - 92

Электропроводящая добавка:

Ацетиленовая сажа - 4

(Изготовленная Denki Kagaku Kogyo K.K.)

Связующее:

Фторкаучук (сополимер ВДФ-ГФП) - 4

(VITON A-HV, изготовленный Showa Denko/Dupont)

Смешанный растворитель:

Метил-изобутил-кетон

(МИБК)/N-метил-2-пирролидин 1/1

(соотношение по массе) - 67

VITON A-HV (4 вес. части) растворялся в смешанном растворителе (56 вес. частей) для приготовления раствора связующего (60 вес. частей). Активный материал (92 вес. части) и электропроводящая добавка (4 вес. части) смешивались в сухом процессе с помощью гиперсмесителя, а смесь вводилась в смесительную машину при повышенном давлении. Вышеупомянутый раствор связующего (13 вес. частей) добавлялся к этой смеси и полученный в результате продукт перемешивался в течение 30 минут, при этом рубашка перемешивающей машины с повышенным давлением охлаждалась водой. Перемешанный продукт вынимался и к нему добавлялся раствор связующего (47 вес. частей) и смешанный растворитель (11 вес. частей), чтобы растворить продукт в гиперсмесителе для получения материала покрывающей смеси на основе активного материала.

Приготовленный материал покрывающей смеси наносился на одну поверхность токоотвода, выполненного из алюминиевой фольги толщиной 20 мкм, с помощью экструзионного сопла и высушивался. Затем материал покрывающей смеси наносился на другую поверхность токоотвода аналогичным образом и высушивался. Полученный токоотвод с покрытием формовался под давлением с помощью вальковой пресс-машины путем поддержания постоянного давления и разрезался согласно заданному размеру. Затем пленка покрывающей смеси на одной стороне токоотвода отслаивалась для получения электрода со слоем смеси толщиной 65 мкм.

Плотность электрода измерялась для каждого электрода, полученного в Примерах 1-1 - 1-5 и Сравнительных Примерах 1-1 - 1-2.

Характеристики аккумулятора.

Характеристики аккумулятора с каждым из

электродов, полученных в Примерах и Сравнительных Примерах, измерялись следующим образом.

Для изготовления круглого положительного электрода с диаметром 15,5 мм каждый из полученных электродов высушивался для удаления остаточной влаги в слое активного материала положительного электрода. Отдельно вырезался металлический литий толщиной 1,85 мм круговой формы диаметром 15,5 мм в качестве отрицательного электрода. Далее готовился раствор неводного электролита путем растворения LiPF_6 с концентрацией 1 моль/литр в смешанном растворителе, содержащем этиленкарбонат и диметилкарбонат в соотношении 1:1 (отношение объемов).

Аккумулятор типа монеты, имеющий диаметр 20 мм, толщиной 2,5 мм готовился (см. чертеж), используя раствор неводного электролита, положительный электрод, отрицательный электрод, тонко пленочный разделитель, выполненный из полипропилена, чашку отрицательного электрода, оболочку положительного электрода и уплотнение. В аккумуляторе типа монеты положительный электрод 4, находящийся в оболочке 6, и отрицательный электрод 2, находящийся в чашке 1, через разделитель 3 наслаиваются друг на друга. Пустоты оболочки 6 положительного электрода и чашки 1 отрицательного электрода заполняются уплотняющим составом и аккумулятор герметизируется с помощью уплотнения 5. На чертеже токоотвод не показан.

Изготовленные аккумуляторы заряжались при напряжении зарядки 4,2 В, зарядном токе 1 мА в течение 20 часов, а затем разряжались - ток разряда 1 мА, а конечное напряжение 3,0 В, чтобы определить их зарядные/разрядные емкости.

Тест на гибкость

Образцовые электроды, приготовленные в Примерах и Сравнительных Примерах, изгибались на 180° вдоль периметра цилиндра, имеющего диаметр 1 мм, чтобы исследовать в соответствии с нижеприведенным стандартом, будет ли наблюдаться растрескивание.

В таблице 1 показаны результаты вышеприведенных исследований:

О: Образцы, в которых не наблюдалось образование трещин.

△: Образцы, в которых наблюдалось образование небольших трещин, но электрод с такими трещинами признавался пригодным для практического использования.

Х: Образцы, в которых наблюдалось образование трещин, и этот электрод не мог быть использован.

Из таблицы 1 понятно, что электроды в Примерах обладали великолепным свойством гибкости, имели высокую плотность электродов, а также очень хорошую начальную разрядную емкость. Электрод Сравнительного Примера 1-1 имеет при полутолщине толщины распределение частиц по размеру меньше, чем 2,0 мкм, при низкой плотности электрода и низкой разрядной емкости. Электрод Сравнительного Примера 1-2 имеет это значение, превышающее 50 мкм, и наиболее низкий показатель свойства гибкости.

Пример 2

Электрод готовился и оценивался таким же способом, как и в Примере 1-2, за исключением того, что в качестве материала положительного электрода использовался $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$, имеющий средний диаметр частиц 10 мкм и значение полутолщины толщины 5,0 мкм, а в качестве связующего использовался VITON GF (фторкаучуковый сополимер ВДФ-ГФП-ТФЭ) вместо VITON A-HV, изготовленного Showa Denko/Dupont. Результаты приведены в таблице 2.

Из таблицы 2 понятно, что электрод в Примере 2 имеет очень хорошую гибкость, высокую плотность электрода, а также очень хорошую начальную разрядную емкость.

Пример 3 (образец ПВДФ)

Материал покрывающей смеси на основе активного материала, имеющий нижеприведенный состав, готовился с использованием $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$, имеющего средний диаметр частиц 10 мкм и значение полутолщины толщины 5,0 мкм, в качестве активного материала положительного электрода и поливинилиденфторида (ПВДФ) в качестве связующего.

Состав смеси, вес.ч.:

Активный материал положительного электрода:

$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ - 90

(Средний диаметр частиц 10 мкм, ширина на полувысоте 5,0 мкм)

Электропроводящая добавка:

Чешуйчатый графит - 6

(KS 25, изготовленный LONZA, со средним диаметром частиц 11 мкм)

Связующее:

Поливинилиденфторид (ПВДФ) - 4

(KYNAR 741, изготовленный ELF-ATOCHEM, Япония)

Растворитель:

N-метил-2-пирролидон (NMP) - 45

ПВДФ (4 вес. части) растворялся в NMP (36 вес. частей) для приготовления раствора связующего (40 вес. частей). Активный материал (90 вес. частей) и электропроводящая добавка (6 вес. частей) смешивались в сухом технологическом процессе с помощью гиперсмесителя и смесь вводилась в перемешивающую машину с повышенным давлением. Вышеупомянутый раствор связующего (13 вес. частей) добавлялся к полученной смеси и результирующий продукт перемешивался в течение 30 минут. При этом рубашка перемешивающей машины с повышенным давлением охлаждалась водой. Перемешанный продукт вынимался и в гиперсмесителе в этот продукт для его растворения добавлялся раствор связующего (27 вес. частей) и NMP (9 вес. частей), чтобы получить материал покрывающей смеси на основе активного материала.

Приготовленный материал покрывающей смеси наносился на одну поверхность токоотвода из алюминиевой фольги толщиной 20 мкм с помощью экструзионного сопла и высушивался. Затем материал покрывающей смеси наносился на другую поверхность токоотвода аналогичным образом и высушивался. Полученный токоотвод с нанесенным покрытием с помощью валковой пресс-машины прессовался в форме и разрезался согласно заданному размеру. После этого с одной стороны токоотвода

пленка покрывающей смеси отслаивалась для получения электрода со слоем смеси толщиной 65 мкм. Этот электрод оценивался таким же способом, как и в Примере 1.

Сравнительный Пример 2

Материал покрывающей смеси на основе активного материала готовился таким же способом, как в Примере 3, за исключением того, что в качестве электропроводящей добавки использовалась ацетиленовая сажа (6 вес. частей) вместо чешуйчатого графита (6 вес. частей). Электрод готовился, используя этот материал покрывающей смеси и регулируя давление валкового пресса так, чтобы плотность электрода была такой же, как в Примере 3, и осуществлялась его оценка.

Полученные результаты приведены в таблице 3.

Из таблицы 3 понятно, что электрод Примера 3 имеет очень хорошую гибкость, высокую плотность электрода, а также очень хорошую начальную разрядную емкость. Электрод Сравнительного Примера обладает наиболее низкой гибкостью.

ПРОМЫШЛЕННАЯ ПРИМЕНИМОСТЬ

Поскольку для электрода согласно изобретению композиционный оксид на основе лития и никеля, имеющий толщину распределения частиц по размерам на половине значения от значения, соответствующего среднему диаметру частиц, в определенном диапазоне, соединяли с подходящим связующим и подходящей электропроводящей добавкой и активный материал может быть плотно упакован при сохранении гибкости электрода, обеспечиваются великолепные характеристики аккумулятора и гибкость электрода.

Таким образом, согласно настоящему изобретению предлагается электрод

аккумулятора с неводным электролитом, имеющий преимущества, связанные с тем, что включает частицы никельсодержащего композиционного оксида на основе лития, которые менее дорогие и обладают большой емкостью.

Формула изобретения:

1. Электрод для аккумулятора с неводным электролитом, содержащий композиционный оксид на основе лития в качестве активного материала, электропроводящую добавку и связующее, при этом активный материал, содержащий $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_z\text{O}_2$ (где x удовлетворяет соотношению $0,8 < x < 1,5$, $y+z$ удовлетворяет соотношению $0,8 < y+z < 1,2$, z удовлетворяет соотношению $0 \leq z < 0,35$, M - по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из Co , Mg , Ca , Sr , Al , Mn , Fe , имеющий значение при среднем диаметре частиц, находящемся в диапазоне 2,0-50 мкм, определяемом шириной кривой распределения частиц по размеру на половине ее высоты, а упомянутое связующее содержит фторкаучук.

2. Электрод для аккумулятора с неводным электролитом, содержащий композиционный оксид на основе лития в качестве активного материала, электропроводящую добавку и связующее, при этом активный материал, содержащий $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_z\text{O}_2$ (где x удовлетворяет соотношению $0,8 < x < 1,5$, $y+z$ удовлетворяет соотношению $0,8 < y+z < 1,2$, z удовлетворяет соотношению $0 \leq z < 0,35$, M - по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из Co , Mg , Ca , Sr , Al , Mn , Fe , имеющий значение при среднем диаметре частиц, находящемся в диапазоне 2,0-50 мкм, определяемом шириной кривой распределения частиц по размеру на половине ее высоты, электропроводящая добавка содержит графит, а упомянутое связующее содержит поливинилиденфторид.

Таблица 1

	Ширина на полувысоте (мкм)	Плотность электрода (г/см ³)	Начальная разрядная емкость (мАчас/г)	Свойство гибкости
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ	1.0	2.70	179	0
ПРИМЕР 1-1				
ПРИМЕР 1-1	2.0	3.02	181	0
ПРИМЕР 1-2	5.0	3.10	183	0
ПРИМЕР 1-3	10	3.13	181	0
ПРИМЕР 1-4	20	3.15	182	0
ПРИМЕР 1-5	50	3.40	183	Δ
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ	60	3.50	183	X
ПРИМЕР 1-2				

Таблица 2

	Плотность электрода (г/см ³)	Начальная разрядная емкость (мАчас/г)	Свойство гибкости
ПРИМЕР 2	3.20	185	0

Таблица 3

	Плотность электрода (г/см ³)	Начальная разрядная емкость (мАчас/г)	Свойство гибкости
ПРИМЕР 3	3.50	181	0
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ			
ПРИМЕР 2	3.50	183	X