



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102751488 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 24

(21) 申请号 201210206729. 5

H01M 4/583(2010. 01)

(22) 申请日 2005. 02. 07

H01M 10/0525(2010. 01)

(30) 优先权数据

60/542, 550 2004. 02. 06 US

H01M 10/44(2006. 01)

(62) 分案原申请数据

200580000019. 5 2005. 02. 07

(71) 申请人 A123 系统公司

地址 美国马萨诸塞

(72) 发明人 A · S · 戈伊奇 A · C · 楚 Y-M · 江

G · N · 赖利

(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 11038

代理人 李跃龙

(51) Int. Cl.

H01M 4/58(2010. 01)

权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图 6 页

(54) 发明名称

具有高充放电倍率能力的锂二次电池

(57) 摘要

一种高容量、高充电倍率的锂二次电池包括与正极集电器电接触的高容量含锂正极，所述集电器电连接于外部电路；与负极集电器电接触的高容量负极，所述集电器电连接于外部电路；置于阴极和阳极之间并与二者离子接触的隔膜；和与正极和负极离子接触的电解质，其中所述电池的总面积比阻抗和正极与负极的相对面积比阻抗使负极电位在大于或等于 4C 的充电过程中高于金属锂的电位。正极和负极单位面积的电流容量各为至少 $3\text{mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ ，所述电池的总面积比阻抗约小于 $20\Omega\cdot\text{cm}^2$ ，而且，正极具有面积比阻抗 r_1 ，负极具有面积比阻抗 r_2 ，其中 r_1 与 r_2 的比率至少为约 10。

1. 高容量、高充电倍率锂二次电池，包括：

与正极集电器电子接触的高容量含锂正极，所述集电器电连接于外部电路；

与负极集电器电子接触的高容量负极，所述集电器电连接于外部电路；

置于阴极和阳极之间并与二者离子接触的隔膜；和

与正极和负极离子接触的电解质，

其中，所述电池具有总面积比阻抗，正极与负极各自具有面积比阻抗，且正极的面积比阻抗是负极的面积比阻抗的至少约 3 倍；

其中负极电位在大于或等于 4C 的充电过程中高于金属锂的电位。

2. 高容量、高充电倍率锂二次电池，包括：

与正极集电器电子接触的含锂正极，所述集电器电连接于外部电路；

与负极集电器电子接触的负极，所述集电器电连接于外部电路；

置于阴极和阳极之间并与二者离子接触的隔膜；和

与正极和负极离子接触的电解质，

其中正极和负极单位面积的充电容量各为至少 $0.75\text{mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ ，

其中所述电池具有总面积比阻抗，且正极与负极各自具有面积比阻抗，且正极的面积比阻抗是负极的面积比阻抗的至少约 3 倍；和

其中电池的总面积比阻抗小于约 $20\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。

3. 对锂二次电池进行充电的方法，包括：

(a) 提供锂二次电池，包括：

与正极集电器电子接触的含锂正极，所述集电器电连接于外部电路；

与负极集电器电子接触的负极，所述集电器电连接于外部电路；

置于阴极和阳极之间并与二者离子接触的隔膜；和

与正极和负极离子接触的电解质，

其中，正极和负极单位面积的充电容量各为至少 $0.75\text{mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ ，

其中所述电池的总面积比阻抗和正极与负极的相对面积比阻抗使正极的面积比阻抗是负极的面积比阻抗的至少约 3 倍，且负极电位在大于或等于 4C 的充电过程中高于金属锂的电位；和

(b) 以至少 4C 的 C- 倍率对电池充电，其中，在少于 15 分钟以内获得至少 95% 的充电状态。

4. 低衰减锂二次电池，包括：

含锂正极，所述正极与正极集电器电子接触，所述集电器与外部电路电连接；

与负极集电器电子接触的负极，所述集电器与外部电路电连接；

置于阴极和阳极之间并与二者离子接触的隔膜；

与正极和负极离子接触的电解质；

其中所述电池的总面积比阻抗和正极与负极的相对面积比阻抗使正极的面积比阻抗是负极的面积比阻抗的至少约 3 倍，且所述电池能够在约 25 分钟之内获得至少约 80% 的充电状态，而且

其中所述电池能够在多次充放电循环中每循环容量损失少于约 0.2%。

5. 锂二次电池，包括：

包括正极集电器上的层的正极,所述层包括微粒导电性添加剂和具有橄榄石结构的锂过渡金属磷酸盐并具有约为 $50 \mu m$ - $125 \mu m$ 的厚度,所述正极比表面积大于 $10m^2/g$ 且总孔体积约为 40 体积 %-60 体积 %;

包括负极集电器上的层的负极,所述层包括导电性添加剂和石墨化碳并具有约为 $20 \mu m$ - $75 \mu m$ 的厚度,石墨化碳具有小于约 $25 \mu m$ 的平均粒径,且所述负极具有的总孔体积约为 25 体积 %-40 体积 %;

置于阴极和阳极之间并与二者离子接触的微孔电绝缘高倍率隔膜;和
与阳极和阴极离子接触的电解质,

其中所述电池具有总面积比阻抗,正极与负极各自具有面积比阻抗,且正极的面积比阻抗是负极的面积比阻抗的至少约 3 倍,

其中负极电位在大于或等于 4C 的充电过程中高于金属锂的电位。

6. 高容量、高充电倍率锂二次电池,包括:

与正极集电器电子接触的高容量含锂正极,所述集电器电连接于外部电路;

与负极集电器电子接触的高容量负极,所述集电器电连接于外部电路;

置于阴极和阳极之间并与二者离子接触的隔膜;和

与正极和负极离子接触的电解质,

其中电池的大部分的阻抗出现在正极处,

其中负极电位在大于或等于 4C 的充电过程中高于金属锂的电位。

7. 权利要求 6 的锂二次电池,其中至多 70% 的电池阻抗位于正极处。

8. 低衰减锂二次电池,包括:

含锂正极,所述正极与正极集电器电子接触,所述集电器与外部电路电连接;

与负极集电器电子接触的负极,所述集电器与外部电路电连接;

置于阴极和阳极之间并与二者离子接触的隔膜;和

与正极和负极离子接触的电解质;

其中电池的大部分的阻抗出现在正极处,且所述电池能够在约 25 分钟之内获得至少约 80% 的充电状态,而且

其中所述电池能够在多次充放电循环中每循环容量损失少于约 0.2%。

9. 锂二次电池,包括:

包括正极集电器上的层的正极,所述层包括微粒导电性添加剂和具有橄榄石结构的锂过渡金属磷酸盐并具有约为 $50 \mu m$ - $125 \mu m$ 的厚度,所述正极的比表面积大于 $10m^2/g$ 且总孔体积约为 40 体积 %-60 体积 %;

包括负极集电器上的层的负极,所述层包括导电性添加剂和石墨化碳并具有约为 $20 \mu m$ - $75 \mu m$ 的厚度,石墨化碳具有小于约 $25 \mu m$ 的平均粒径,且所述负极具有的总孔体积约为 25 体积 %-40 体积 %;

置于阴极和阳极之间并与二者离子接触的微孔电绝缘高倍率隔膜;和
与阳极和阴极离子接触的电解质,

其中电池的大部分阻抗出现在正极处,

其中负极电位在大于或等于 4C 的充电过程中高于金属锂的电位。

10. 对锂二次电池进行充电的方法,包括:

(a) 提供锂二次电池,包括:

与正极集电器电子接触的含锂正极,所述集电器电连接于外部电路;

与负极集电器电子接触的负极,所述集电器电连接于外部电路;

在阴极和阳极之间并与二者离子接触的隔膜;和

与正极和负极离子接触的电解质,

其中正极和负极单位面积的充电容量各为至少 $0.75\text{mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$,

其中电池的大部分阻抗出现在正极处,且负极电位在大于或等于 4C 的充电过程中高于金属锂的电位;和

(b) 以至少 4C 的 C- 倍率对电池充电,其中,在少于 15 分钟以内获得至少 95% 的充电状态。

具有高充放电倍率能力的锂二次电池

[0001] 本申请是申请日为 2005 年 2 月 7 日,申请号为 200580000019.5,发明名称为“具有高充放电倍率能力的锂二次电池”的分案申请。

[0002] 相关申请

[0003] 本申请根据 35U.S.C. § 119 (e) 请求于 2004 年 2 月 6 日申请的题为“具有高充放电倍率能力的非水电解质二次电池(Non-Aqueous Electrolyte Secondary Cell with High Charge and Discharge Rate Capability)”的共同未决的申请序列号 60/542,550 的优先权,在此引入其全文作为参考。

[0004] 发明背景

发明领域

[0005] 本发明涉及非水电解质二次电池。具体地,本发明涉及具有高充放电倍率能力以及在如此高倍率循环过程中低容量衰减速率的电池。

[0006] 相关技术描述

[0007] 目前,便携式电子设备几乎完全依赖于可充电锂离子电池用作电源。这促使人们不断努力以提高电池的能量存储能力、功率能力、循环寿命和安全性能,以及降低其成本。锂 - 离子电池或锂离子电池指具有阳极的可充电电池,该阳极可以在高于锂金属的锂化学电位上存储大量锂。

[0008] 从历史上看,使用金属锂或锂合金作为负极的非水二次(可充电)电池是第一种能够产生高电压和具有高能量密度的充电电池。然而很明显,在早期电池的容量在循环中迅速降低,所谓海绵状锂和枝晶的生长损害了电池的可靠性和安全性,阻碍这种电池进入消费市场。重要的是,有人建议少数几种有时获得积极销路的锂金属充电电池在不高于约 C/10 (10 小时) 的倍率情况下充电,以减少枝晶生长。

[0009] 为了减轻锂和电解质组分之间的这种缓慢而又不可避免的反应,这些早期的电池与正极活性材料容量相比,通常包含 4-5 倍额外的金属锂。这样,循环过程中的可观测的容量衰减由正极活性材料的比容量的降低引起。已有一项关于锂金属电池的最近研究(D. Aurbach et al., Journal of Electrochemical Society, 147(4) 1274-9 (2000))。

[0010] 为了克服这种与使用锂金属负极有关的困难,引入了几个对电池材料的主要改进。各种能够高效、可逆地在低电位下插入锂的碳用作负极以消除枝晶生长。参阅美国专利 4,423,125 和 4,615,959。发展了在相对于锂为低电位和高电位上都稳定的高导电性液体电解质。参阅美国专利 4,957,833。发展以锂化过渡金属氧化物为基础的高电压、高容量正极材料,例如 LiCoO₂, LiMn₂O₄ 和 LiNiO₂, 参阅美国专利 4,302,518。

[0011] 由于用于锂离子电池的锂金属的电化学电位只比完全锂化的石墨化碳电极 LiC₆ 的电位低约 0.1V,二者都强烈地还原为与它们有接触的任何材料,例如聚合物粘结剂和液体电解质锂盐溶液。特别地,液体电解质组分与金属锂和锂化碳反应,以在负极材料表面形成亚稳态保护层,即所谓固体电解质界面(SEI) (E. Peled, “Lithium Stability and Film Formation in Organic and Inorganic Electrolyte for

Lithium Battery Systems”, in “Lithium Batteries”, J.-P. Gabano, Ed., Academic Press, London, 1983; p. 43).

[0012] 然而, SEI 的形成过程及其在电池循环和储存中的部分更新不可逆地从电池中消耗部分活性锂, 从而造成容量损失。如果对比第一次充电过程中使用的电量和其后的电池放电量, 即所谓化成周期, 就很容易观察到这种损失。在新的锂离子电池的第一次充电循环中, 正极活性材料氧化, Li^+ 离子在液体电解质中向碳负极扩散, 在负极它们还原为 Li^0 , 并插入碳结构的石墨(graphene)层之间。最多达到约 50% 的第一次还原的锂部分, 但更常见 5-15% 的可插入的锂, 反应以形成上述 SEI。很明显, 在正极材料中的可获得的锂的量只能小于用于形成 SEI 所需的锂以及碳材料的可得锂插入容量的总和。如果从正极材料中移除的锂量大于该总和, 那多出的锂就会沉积, 或者镀覆为碳粒子外表面上的金属锂。所述锂镀覆是一种非常活性的高表面积沉积物的形式, 也就是所谓“海绵状锂”, 它不仅由于其高电阻抗使电池性能退化, 而且严重损害其安全性。

[0013] 即使碳材料的锂插入容量足够大到能容纳所有来自正极材料的锂, 如果充电太快也有可能发生锂的镀覆。

[0014] 由于极有可能在高倍率充电过程中在碳阳极上镀覆锂, 锂离子生产商推荐, 这种电池在充电中采用等效电流不高于标称电池容量的 1 倍(1C), 直到达到充电电压的上限最大值为止, 随后是恒流段。http://www.panasonic.com/industrial/battery/oem/images/pdf/Panasonic_LiIon_Charging.pdf)。实际上, 充电步骤延续 1.5 到 2.5 小时, 这个时间对某些应用例如以电池为电源的工具和某些电子设备、电动车辆来说太长。

[0015] 本发明的目的就是提供能够高充放电倍率、低成本生产、扩展高电应力使用时安全、具有高能量和功率能力、多次高倍率充放电循环后表现出低的容量和放电功率损失的锂离子电池。

发明内容

[0016] 一方面, 本发明提供一种能用于高倍率应用中的二次电池和二次电池制备及循环方法。正极锂存储电极和负极都能够在高倍率下可逆地插入锂。所述电池在充电中不会镀覆锂, 这使在很多充电循环后的容量衰减降低。因此, 所述高性能锂离子电池能够在极其高倍率的充电和放电中进行反复、安全、稳定的充电和放电。例如, 这种电池可在 10C 倍率进行充电, 20C 倍率进行放电, 在大于 1000 循环条件下其容量损失仅为每循环 0.008%。此外, 这种二次电池可以仅在 6 分钟内达到充电 95% 的状态。

[0017] 本发明一个方面提供一种高容量、高充电倍率锂二次电池, 包括与正极集电器电子接触的高容量含锂正极, 所述集电器与外部电路电连接; 与负极集电子器电接触的高容量负极, 所述集电器与外部电路电连接; 置于阴极和阳极之间并与二者离子接触的隔膜; 以及与正极和负极离子接触的电解质; 其中所述电池的总面积比阻抗和正极与负极的相对面积比阻抗使在大于或等于 4C 的充电过程中负极电位高于金属锂的电位。

[0018] 本发明的另一个方面提供一种高容量、高充电倍率锂二次电池, 包括与正极集电器电子接触的含锂正极, 所述集电器与外部电路电连接; 与负极集电器电子接触的负极, 所述集电器与外部电路电连接; 置于阴极和阳极之间并与二者离子接触的隔膜; 以及与正极和负极离子接触的电解质; 其中正极和负极单位面积的充电容量各为至少 $0.75\text{mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$,

而且其中所述电池的总面积比阻抗小于约 $20 \Omega \text{-cm}^2$ 。

[0019] 本发明的另一方面提供一种低衰减锂二次电池，所述电池具有含锂正极，所述含锂正极与正极集电器电子接触，所述集电器与外部电路电连接；与负极集电器电子接触的负极，所述集电器与外部电路电连接；置于阴极和阳极之间并与二者离子接触的隔膜；以及与正极和负极离子接触的电解质；其中所述电池的总面积比阻抗和正极与负极的相对面积比阻抗使所述电池能够在约 25 分钟之内获得至少约 80% 的充电状态，而且其中所述电池能够在多次充放电循环中容量损失少于每循环约 0.2%。

[0020] 本发明的一个方面也包括一种二次锂电池，该电池包括一种正极，该正极包括微粒导电性添加剂和具有橄榄石结构的锂过渡金属磷酸盐，该正极比表面积大于 $10 \text{m}^2/\text{g}$ 且总孔体积为约 40 体积 %–约 60 体积 %，该正极在正极集电器上形成厚度为约 $50\text{--}125 \mu\text{m}$ 的层；负极，该负极包括微粒导电性添加剂和石墨化碳，该石墨化碳平均粒径小于约 $25 \mu\text{m}$ ，该负极具有的总孔体积为约 25 体积 %-40 体积 %，并在负极集电器上形成厚度约为 $20\text{--}75 \mu\text{m}$ 的层；置于阴极和阳极之间并与二者离子接触的微孔电绝缘高倍率隔膜；以及与阳极和阴极离子接触的电解质；其中，所述电池的总面积比阻抗和正极与负极的相对面积比阻抗使在大于或等于 4C 的充电过程中负极电位高于金属锂的电位。

[0021] 本发明的另一方面是锂二次电池的充电方法。所述方法包括(a)提供锂二次电池，该电池包括与正极集电器电子接触的高容量含锂正极，所述集电器与外部电路电连接；与负极集电器电子接触的高容量负极，所述集电器与外部电路电连接；置于阴极和阳极之间并与二者离子接触的隔膜；以及与正极和负极离子接触的电解质；其中，所述电池的总面积比阻抗和正极与负极的相对面积比阻抗使在大于或等于 4C 的充电过程中负极电位高于金属锂的电位，和(b)以至少 4C 的 C- 倍率对电池充电，其中，在 15 分钟以内可获得至少 95% 的充电状态。

[0022] 在一个或多个实施例中，整个电池的面积比阻抗主要集中在正极。

[0023] 在一个或多个实施例中，正极和负极单位面积的充电容量各为至少 $0.75 \text{mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ ，或至少 $1.0 \text{mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ ，或至少 $1.5 \text{mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ 。

[0024] 在一个或多个实施例中，所述电池的总面积比阻抗小于约 $16 \Omega \text{-cm}^2$ ，或小于约 $14 \Omega \text{-cm}^2$ ，或小于约 $12 \Omega \text{-cm}^2$ ，或小于约 $10 \Omega \text{-cm}^2$ ，或小于或等于约 $3.0 \Omega \text{-cm}^2$ 。

[0025] 在一个或多个实施例中，所述电池的总面积比阻抗小于约 $20 \Omega \text{-cm}^2$ ，并且正极具有面积比阻抗 r_1 ，负极具有面积比阻抗 r_2 ，其中 r_1 与 r_2 的比率至少约为 10，或 r_1 与 r_2 的比率至少约为 7，或 r_1 与 r_2 的比率至少为约 6，或 r_1 与 r_2 的比率至少约为 5，或 r_1 与 r_2 的比率至少约为 4，或 r_1 与 r_2 的比率至少为约 3。

[0026] 在一个或多个实施例中，负极具有面积比阻抗 r_2 ，小于或等于约 $2.5 \Omega \text{-cm}^2$ ，或小于或等于约 $2.0 \Omega \text{-cm}^2$ ，小于或等于约 $1.5 \Omega \text{-cm}^2$ 。

[0027] 在一个或多个实施例中，正极在 10C 的 C- 倍率测量的充放电容量大于 $1/10\text{C}$ 的 C- 倍率测量的标称容量的 90%。

[0028] 在一个或多个实施例中，正极的导电性不会在充电状态下增加超过 2 倍，或不会在充电状态下增加超过 5 倍。

[0029] 在一个或多个实施例中，正极的电活性材料是锂过渡金属磷酸盐，所述锂过渡金属磷酸盐的过渡金属包括钒、铬、锰、铁、钴和镍中的一种或多种。所述锂过渡金属磷酸盐的

分子式是 $(\text{Li}_{1-x}\text{Z}_x)\text{MPO}_4$, 其中 M 是钒、铬、锰、铁、钴和镍中的一种或多种, Z 是钛、锆、铌、铝或镁中的一种或多种, x 值是约 0.005- 约 0.05, 其中 Z 从包含锆和铌的组中选出。

[0030] 在一个或多个实施例中, 正极具有大于约 $10\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积, 或大于约 $15\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积, 或大于约 $20\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积, 或大于约 $30\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。正极的孔体积在约 40 体积 %-70 体积 % 范围之内, 厚度在约 $50 \mu\text{m}$ - 约 $125 \mu\text{m}$ 范围之内。

[0031] 在一个或多个实施例中, 负极包括碳, 例如石墨化碳。该碳从包含石墨、球状石墨、中间相碳微珠和碳纤维的组中选出。所述碳表现出平行于其粒子长尺寸的快速扩散方向, 所述粒子尺寸小于 $6 * (\text{MCMB 的快速方向扩散系数 / 扩散系数})^{0.5}$, 厚度小于约 75 微米, 孔隙率大于 25%。

[0032] 在一个或多个实施例中, 负极碳的平均粒子尺寸小于约 $25 \mu\text{m}$, 或小于约 $15 \mu\text{m}$, 或小于约 $10 \mu\text{m}$, 或小于约 $6 \mu\text{m}$ 。负极的孔体积在约 20 体积 %-40 体积 % 范围之内, 厚度在约 $20 \mu\text{m}$ - $75 \mu\text{m}$ 范围之内。

[0033] 在一个或多个实施例中, 所述电池以 10C 的 C- 倍率充电, 其中, 在少于 6 分钟内获得至少 90% 的充电状态, 或者所述电池在 20C 的 C- 倍率充电, 其中, 在少于 3 分钟内获得至少 80% 的充电状态。在一个或多个实施例中, 以过电位给电池充电, 该过电位是一个靠近电解质氧化电位的电位。

[0034] 在一个或多个实施例中, 所述电池能够在约 12 分钟内至少获得约 90% 的充电状态, 并能够在每循环小于约 0.1% 的容量损失的情况下进行多次充放电循环。

[0035] 在一个或多个实施例中, 所述电池能够在 6 分钟内至少获得约 95% 的充电状态, 并能够在每循环小于约 0.05% 的容量损失的情况下进行多次充放电循环。

[0036] 正如这里所用的, 电阻率或阻抗例如电池向交流电电流提供的总阻抗的单位为欧姆, 充放电容量的单位为每千克存储材料的安培时(Ah/kg)、或每克存储材料的毫安时(mAh/g), 充放电倍率的单位为每克存储化合物毫安(mA/g)和 C 倍率二者。当以 C 倍率的单位给出, 所述 C 倍率定义为以慢倍率测量的使用电池全容量所需的时间(小时)的倒数。1C 倍率指 1 个小时的时间; 2C 倍率指 0.5 个小时的时间, C/2 倍率指 2 个小时的时间, 如此等等。通常, C 倍率由以 mA/g 为单位的倍率相对于以等于或低于 C/5 的低倍率测量的化合物或电池的容量计算出。根据法拉第定律, “充电状态”(SOC)指仍未使用的活性材料所占的比例。在电池的情况下, 这是以它的标称容量或额定容量为参照、仍未使用的电池的容量的比例。完全充电电池的 SOC=1 或 100%, 而完全放电电池的 SOC=0 或 0%。面积比阻抗(ASI)指对于表面积进行归一化的设备的阻抗, 并定义为使用 LCZ 仪或频率响应分析器在 1kHz(Ω)上测量的阻抗、乘以对电极的表面积(cm^2)获得的。

附图说明

[0037] 通过参考下列附图并结合如下详细说明, 能理解本发明更完整的描述及其许多优点。这些附图只用于描述目的的说明并不限制所附权利要求书的范围, 其中:

[0038] 图 1 是描述在锂离子电池中的低倍率和高倍率充电循环中在所述电池的标称厚度上的多个区域的局部电位(电压)的示意图;

[0039] 图 2 是表示 LiCoO_2 - 石墨阳极电池中的低倍率和高倍率充电循环中的电极电位的示意图; 请注意高倍率充电中阳极电位下降到锂镀覆电位 0V (相对 Li/Li^+) 以下;

[0040] 图 3 是表示 LiFePO₄- 石墨阳极电池中的低倍率和高倍率充电循环中的电极电位的示意图 ; 请注意高倍率充电中阳极电位未下降到锂镀覆电位 0V (相对 Li/Li⁺) 以下 ;

[0041] 图 4 是表示具有螺旋卷绕电极的示例锂二次电池的截面图 ;

[0042] 图 5 是表示根据本发明一个或多个实施例构造的锂离子测试电池在以 2C、5C、10C 和 20C 的充电过程中参考电极中的电压分布曲线 ;

[0043] 图 6 是表示根据本发明一个或多个实施例构造的测试电池在 10C 充电和 10C 放电倍率的扩展循环中的充放电电压和容量 ; 和

[0044] 图 7 是表示市售的对比锂离子电池在不同充放电倍率下的容量相对循环次数的图。

具体实施方式

[0045] 新电池的应用要求电池放电倍率能力的不断提高和与其相应的充电时间的降低。然而, 当一种传统锂离子电池在例如大于 2C 的相对高倍率下充电, 由于阻抗带来的负极电位下降使负极低于能够产生锂镀覆的电位。这种电压下降可能是由于欧姆电阻、浓度极化、电荷传输电阻以及其他来源的阻抗。

[0046] 图 1 描述了这种现象, 图 1 是描述在传统锂离子电池的标称厚度上的局部电位(电压)的示意图。其中示出了出正极、隔膜和负极的位置。一系列曲线表示不同描述性充电倍率的所述电位。图中的箭头表示倍率增加的倾向。当电池在更高的倍率充电, 正极电位被推到更高的电位, 负极降到更低的电位。在高倍率下, 负极的电位下降到 0V (相对 Li/Li⁺) 以下, 负极上产生锂金属镀覆。请注意隔膜的电位在大范围充电倍率上很少变化。

[0047] 在高倍率恒流充电中, 整个电池电压增加, 以容纳高充电电流。如果电池具有高阻抗, 必然使该电池达到更高电压以获得相同的电流。图 2 是描述传统 LiCoO₂ (“LCO”) - 石墨电池的正负极电位的示意图, 该电池在整个充电状态中具有相对较高的阻抗(约 40 Ω -cm²)。在低倍率下, 负极电位保持在锂镀覆电位以上。然而, 在高倍率放电中, 负极电位被驱使到很低, 使负极电位下降到锂镀覆电位(0V 相对 Li/Li⁺)以下。锂在阳极上镀覆在图 2 箭头表示的情况下发生。很明显, 高阻抗电池的高倍率恒流充电引起不受欢迎的锂镀覆。

[0048] 图 3 的低阻抗锂离子电池描述出了本发明的优点。在根据本发明一个或多个实施例的低阻抗电池的情况下, 负极不镀覆锂。图 3 是表示具有示例性的约 12 Ω -cm² 的总面积比阻抗(ASI_{tot})的 Li FePO₄ (“LFP”) - 石墨电池的正极和负极电位。在对 LiFePO₄- 石墨电池的整个高倍率恒流充电过程中, 负阳极的电位保持高于锂金属的电位。

[0049] 正负极代表了对于电池的总面积比阻抗(ASI_{tot})最大的贡献。隔膜的阻抗、和电池的多种连接金属部件例如接头、集电器箔或栅格、电极 - 集电器界面电阻一般贡献约占总面积比阻抗(ASI_{tot})的 10-20%, 通常约 15%。

[0050] 根据一个或多个实施例, 负极的阻抗为最小值。在根据一个或多个实施例的典型锂离子电池中, 负极的面积比阻抗(ASI_a) 小于约 3.0 Ω -cm², 或小于约 2.5 Ω -cm², 或小于约 2.0 Ω -cm², 或小于约 1.8 Ω -cm², 或小于约 1.5 Ω -cm²。

[0051] 高倍率、低阻抗锂离子电池的另一特性是, 正极承担总电池阻抗(ASI_{tot}) 的主导量甚至主要量。在一个或多个实施例中, 最高达 70% 的电池阻抗位于正极。特别地, 正极的面

积比阻抗(ASI_c)与负极的面积比阻抗(ASI_a)的比率大于约 3。在其他实施例中,正极的面积比阻抗(ASI_c)与负极的面积比阻抗(ASI_a)的比率在大约 3-10 的范围内,或大于约 4,大于约 5,大于约 6,大于约 7,大于约 8,大于约 9,或大于约 10。

[0052] 电池的总面积比阻抗(ASI_{tot})小于 $20 \Omega \text{-cm}^2$ 。总面积比阻抗(ASI_{tot})可以小于 $18 \Omega \text{-cm}^2$ 。或小于 $16 \Omega \text{-cm}^2$,或小于 $14 \Omega \text{-cm}^2$,或小于 $12 \Omega \text{-cm}^2$,或小于 $10 \Omega \text{-cm}^2$,或小于 $8 \Omega \text{-cm}^2$ 。总面积比阻抗(ASI_{tot})的值越小,为了防止锂镀覆要求在正极上承担的总阻抗的比例也就越小。表 1 列举出用于根据本发明的一个或多个实施例的示例锂离子电池的总面积比阻抗(ASI_{tot})和正极的面积比阻抗(ASI_c)之间的示例关系。

[0053] 表 1

[0054]

ASI_{tot} ($\Omega \text{-cm}^2$)	8	10	12	14	16	18	20
ASI_c/ASI_a	3	4	5	6	7	9	10

[0055] 惊奇的是,根据本发明的一个或多个实施例的锂离子电池在具有厚电极层的电池中获得高充电倍率,例如,在集电器的一面上,正极层厚约 $50 \mu \text{m}$ - $125 \mu \text{m}$ 。较厚的电极层提供较高的充电容量,但较厚的层也通常增加电极的阻抗(例如通过增加锂扩散途径的距离或扭曲)。在包括通过电解质互相离子接触的正极和负极的单电池中,面积充电容量是双面电极测量的面积容量的一半,例如,至少 0.75mA-hr/cm^2 。有一个令人惊奇的发现,面积充电容量至少为 0.75mA-hr/cm^2 、或 1.0mA-hr/cm^2 或 1.5mA-hr/cm^2 的锂离子电池能够不在负极上镀覆锂的情况下进行高倍率充放电。

[0056] 用于获得高充放电倍率的现有技术方法是减少电池的面积容量,例如,通过使用极薄的电极。很薄的电极(即低面积容量)在高倍率下可以获得高充放电容量;然而,电池中的电极的低质量 / 体积不能应用到实际设备中。根据本发明的一个或多个实施例的电池提供了高倍率能力和高充电容量。

[0057] 在本发明的一个或多个实施例中,在高倍率下对高容量锂离子电池进行充放电而没有明显的容量衰减,所述高倍率例如为大于 2C,大于 4C,大于 10C,大于 20C。首次对电池进行充电可使用恒电流(恒流)方法使用高 C- 倍率(2、5、10 和 20C)以达到目标电压例如 LiFePO₄-C 电池的 3.6-3.8V。在达到目标电压后,可利用恒电位段,直到电流减至 C/20 倍率(CC-CV 协议法或减充法(taper charge method)),这被认为是“已完全充电”或充电状态。获得充电状态的时间很快,例如,少于 15 分钟,同时有低度电池发热。这相当于低充电倍率 1C 下需要 60 分钟获得充电状态。

[0058] 本发明者发现,根据本发明制造的电池在高倍率充电时表现出令人惊奇的低衰减率。在 10C 下充电的电池中,高容量锂离子电池每循环只有 0.2% 的损失、每循环 0.1% 的损失、每循环 0.05% 的损失、每循环 0.025% 的损失。

[0059] 在一个或多个实施例中,锂离子电池在 4C- 倍率下在 15 分钟内充电达到 90%、甚至 95% 的充电状态。其他锂离子电池在 10C- 倍率下在 6 分钟内充电达到 80%、甚至 90% 的充电状态。所述锂离子电池与传统锂离子电池相比也具有优良放电倍率能力。根据本发明一个或多个实施例的锂离子电池展示 10C 容量大于在 C/10 测得的标称容量的 70%、80%、90% 或甚至 95%。

[0060] 在本发明的另一个实施例中，锂离子电池可充电到远高于标准充电电位的电位，以更快地使电池充电。在传统的 4.2V 锂离子电池中，例如包含 LiCoO₂ 的电池中，最大充电电流同样受限于正极的电位。正极的高电位会导致电解质氧化，从而大大降低电池的寿命。磷酸锂铁在充电中平均电压较低。这样，含有磷酸锂铁作为活性材料的正极可在达到电解质氧化电位之前在较大程度上极化。

[0061] 在本发明优选的实施例中，过渡金属磷酸盐正极材料通过过电位进行充电，因为在脱锂状态下不会有不稳定性。结果是没有过量锂。相比之下，使用例如 LiCoO₂ 的传统正极材料不能充电到高于 4.2V，由于其在脱锂状态下的不稳定性。正极的更大的过电位，即，高于标准充电电位的电位，使电池在充电电流必须减少之前或电池置于恒电位或恒压充电之前在高恒电流下更长时间地充电。这样，电池可更快地充电而没有电解质氧化的危险。正极材料的较低平均电压在与低阻抗负极结合(或较正极 - 负极阻抗比率(ASI_c/ASI_a)时尤其有用，如这里所述。请注意高阻抗负极由于锂会镀覆在阳极而不受正极电位影响，所以不具有有用性。

[0062] 通常，电池的倍率能力决定于恒流或恒定功率连续放电，这些引起 Ragone 图(plot)。在本发明的一个实施例中，电池的放电能量密度在 750W/kg 的功率密度下是 85Wh/kg。使用 Ragone 图描述放电而不是充电中的能量密度。因此使用其他方法也可描述本发明的高充电能力。

[0063] 根据一个或多个实施例，提供一种锂离子电池，其中使对负极的电压降低起作用的部件的电阻最小化。在高倍率放电中影响负极本身阻抗(也因此影响倍率能力)的因素包括电极厚度、总体电子导电性、集电器和活性材料颗粒之间的接触电阻、活性材料(通常为碳)颗粒的平均尺寸、活性材料中的 Li⁺ 扩散系数、电极孔隙率、孔隙大小分布和扭曲、液体电解质的离子导电性、Li⁺ 在液体电解质中的迁移数。上述列举的因素强烈影响负极的倍率能力，对于正极而言也同样重要。

[0064] 下面详细描述根据本发明的能在高倍率充放电中安全和长期操作而没有明显功率和容量损失的锂离子电池，和制备这种电池的方法。在(1)活性颗粒层面，(2)电极层面，和(3)电池层面来设计正极和负极以获得最大化倍率、降低阻抗、同时保持高的充电容量，特别在负极上。

[0065] 非水电解质二次电池包括具有伸长的阴极和伸长的阳极的电池元件，所述电极由两层伸长的微孔隔膜隔开并紧绕在一起置于电池壳体中。通常的螺旋电极二次电池在图 4 中显示(从美国专利 No. 6,277,522 复制)。二次电池 15 包括涂覆于阳极集电器 10 的两侧的双层阳极材料 1、隔膜 2 和涂覆于阴极集电器 11 的两侧的双层阴极材料 3，这些依此次序堆叠和卷绕，以制成螺旋状。所述螺旋卷绕电池插入电池壳体 5，绝缘板 4 置于螺旋卷绕电池的上下表面。从阳极集电器 11 的阴极导线 13 与盖 7 电接触。阳极导线 12 连接于电池壳体 5。向所述壳体添加电解质溶液。

[0066] 能够在高倍率充放电中安全和长期操作的锂离子电池及其制备方法包括一个或多个下列特征。

[0067] 在材料层面上，正极包括作为电活性材料的锂过渡金属磷酸盐化合物。可以非必要地对所述锂过渡金属磷酸盐化合物掺杂金属、准金属或卤素。正极电活性材料可以为橄榄状结构化合物 LiMPO₄，其中，M 是 V、Cr、Mn、Fe、Co 和 Ni 中的一种或多种，其中该化合物

任选地在 Li、M 或 O 位置掺杂。Li- 位置上的缺陷通过添加金属或准金属加以弥补, O- 位置上的缺陷通过添加卤素加以弥补。在一些实施例中, 正极活性材料为热稳定性的具有橄榄状结构和 $(\text{Li}_{1-x}\text{Z}_x)\text{MPO}_4$ 分子式的过渡金属掺杂的锂过渡金属磷酸盐, 其中 M 是 V、Cr、Mn、Fe、Co 和 Ni 中的一种或多种, Z 是非碱金属掺杂剂例如 Ti、Zr、Nb、Al 或 Mg 中的一种或多种, x 取值范围是 0.005–0.05。在典型电池中, 电活性材料是 $(\text{Li}_{1-x}\text{Z}_x)\text{MPO}_4$, 其中 Z 是 Zr 或 Ti。

[0068] 掺杂的锂铁磷酸盐化合物可由锂盐、铁化合物和磷盐的初始原料制备, 所述原料包括但不限于碳酸锂、磷酸铵和草酸铁, 对其加入低额外浓度的掺杂金属例如 Mg、Al、Ti、Fe、Mn、Zr、Nb、Ta 和 W, 通常采用金属氧化物或金属醇化物。在 300°C –900°C 温度的低氧环境中加热粉末混合物。这些化合物表现出在室温或接近室温情况下增加了的导电性, 这对将其用作锂存储材料来说尤其有利。关于这些化合物的组成和制备的进一步细节可以在美国公开专利申请 2004/0005265 中发现, 这里全文将其引入作为参考。

[0069] 过渡金属掺杂的 LiFeO_4 比先前所知的正极活性材料例如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 或 LiMn_2O_4 具有明显更小的粒子尺寸和显著更大的比表面积, 这样提高了传输性能。在一些实施例中, 正极活性材料包括粉末或微粒, 这些粉末或微粒的比表面积大于 $10\text{m}^2/\text{g}$, 或大于 $15\text{m}^2/\text{g}$, 或大于 $20\text{m}^2/\text{g}$, 或大于 $30\text{m}^2/\text{g}$ 。当用已知方法来制备这些高比表面积粉末形式的传统正极活性材料, 由于这些以部分或全部脱锂形式存在的传统材料的高氧化电位和低固有热稳定性, 用这些材料制成的锂离子电池其安全性和稳定性低, 例如存在于部分或完全充电的锂离子电池的这些传统材料。

[0070] 本发明的发明者出乎意料地发现, 具有橄榄状结构、以极小、高比表面积微粒形式制备的 LiFeO_4 在脱锂形式下极其稳定, 即使在温度升高或在可氧化有机溶剂例如电解质存在的情况下也很稳定, 这样使具有非常高的充放电倍率能力的锂离子电池更安全。本发明者也发现, 微粒尺寸小、比表面积高的 LiFePO_4 材料不仅表现出高热稳定性、低反应性和高充放电倍率能力, 而且表现出在数百甚至数千次的高倍率循环中的良好的脱出 / 插入锂容量的保持力。

[0071] 在电极层面上, 活性材料和导电添加剂结合以提供使锂在整个层快速扩散的电极层。包括导电添加剂例如碳或金属相以提高其电化学稳定性、可逆存储容量或倍率能力。典型导电添加剂包括碳黑、乙炔黑、气相生长碳纤维 (“VGCF”) 和富勒烯 (fullerenic) 碳纳米管。导电稀释剂以重量比占正极的固体总组分的 1%–5% 范围内存在。

[0072] 正极(阴极)通过将半液体浆料涂覆在集电器箔或栅格的两侧, 并干燥涂覆正极组合物来制备, 所述浆料包含均匀分散在聚合物粘结剂在合适的浇铸溶剂中的溶液中的阴极活性化合物和导电性添加剂。金属基底例如铝箔或冲孔的金属栅格用作集电器。为了提高活性层对集电器的结合, 可涂覆粘性层, 例如薄碳聚合物中间涂层。对干燥后的层进行压延可提供具有均匀厚度和密度的层。用于电极的粘结剂可以是任何适用于非水电解质电池的粘结剂。代表性的材料包括聚偏二氟乙烯 (PVDF) 基聚合物, 例如聚(偏二氟乙烯) (PVDF) 及其和六氟乙烯、四氟乙烯、氯三氟乙烯的共聚物和三元共聚物、聚氟乙烯、聚四氟乙烯 (PTFE)、乙烯 – 四氟乙烯共聚物 (ETFE)、聚丁二烯、氰乙基纤维素、羧甲基纤维素及其与苯乙烯 – 丁二烯橡胶的共混物、聚丙烯腈、乙烯丙烯二烯三元共聚物 (EPDM)、苯乙烯 – 丁二烯橡胶 (SBR)、聚酰亚胺、乙烯 – 醋酸乙烯酯共聚物。

[0073] 在压实或压延步骤之后使用氮吸附 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法测出包含正极电活性材料的正极具有的比表面积, 该面积大于 $10\text{m}^2/\text{g}$ 或大于 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。正极在集电器的每一侧上可具有小于 $125\mu\text{m}$ 的厚度, 例如, 在 $50\mu\text{m}$ 到 $125\mu\text{m}$ 之间, 或在 $80\mu\text{m}$ 到 $100\mu\text{m}$ 之间; 和约 40 和 70vol.% 的孔隙体积率。活性材料的载量通常在约 $10\text{--}20\text{mg/cm}^2$, 或通常在约 $11\text{--}15\text{mg/cm}^2$ 。总之, 更厚的电极层(更高的活性材料的载量)为电池提供更大的总容量。然而, 更厚的层也增加了电极阻抗。本发明者令人惊奇地发现, 高容量的厚层可以用于低阻抗(高倍率)电池中。在保持足够的孔体积的同时使用高比表面积活性材料提供了所需容量, 而没有使阻抗增加到难以接受的高水平。

[0074] 在本发明的另一实施例中, 正极的电活性材料包括一种材料, 该材料电子导电性高, 在整个充电循环中不改变其导电性到超过 5 倍或 2 倍。所述锂电池的该性能与传统电活性正极材料例如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 或 LiMn_2O_4 构成了对比, 这些材料使得在充电过程中一旦发生脱锂导电性大大增加。正极电活性材料的导电性的大大增加使阻抗降低。相比之下, 本发明电池的电活性材料仅表现出导电性的温和增加, 因此对于阻抗的作用不是很大。

[0075] 阳极的选择标准处于两个层面, 微粒层面和电极层面。在微粒层面上, 选择标准是微粒的微粒尺寸和 Li 扩散系数。在一个实施例中, 负极活性材料为含碳材料。含碳材料可以是非石墨化或石墨化的。微粒尺寸小、石墨化的天然碳或人工碳可以用作负极活性材料。虽然可以使用非石墨化碳材料和石墨化碳材料, 优选使用石墨化材料例如天然石墨、球形天然石墨、中间相碳微珠和碳纤维, 例如中间相碳纤维。含碳材料具有的微粒尺寸数字(通过激光散射方法测量) 小于约 $25\mu\text{m}$, 或小于约 $15\mu\text{m}$, 或小于约 $10\mu\text{m}$, 甚至小于或等于约 $6\mu\text{m}$ 。这种较小的微粒尺寸减小了锂扩散距离, 增加了阳极的倍率能力, 这成为防止锂在阳极镀覆的一个因素。在微粒不是球体的那些情形, 与锂扩散方向平行的长度标度是品质因数。如果锂扩散系数高, 可使用微粒尺寸较大的材料。MCMB 的锂扩散系数是约 $10\text{e}^{-10}\text{cm}^2/\text{s}$ 。人造石墨的扩散系数约 $10\text{e}^{-8}\text{cm}^2/\text{s}$ 。结果, 也可以使用微粒尺寸较大的人造石墨, 近似等于各扩散性比率的平方根乘以 15 微米(H. Yang et al., Journal of Electrochemical Society, 151 (8) A1247-A1250 (2004))。

[0076] 在一些实施例中, 负极活性材料包括粉末或微粒, 其比表面积用氮吸附 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法测出为大于约 $2\text{m}^2/\text{g}$, 或大于 $4\text{m}^2/\text{g}$, 或甚至大于约 $6\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0077] 在电极层面上, 混合活性材料和导电添加剂以提供可使锂在整个层快速扩散的电极层。负极也可包括导电添加剂例如碳或金属相。代表性的导电添加剂包括碳黑、乙炔黑、气相生长碳纤维(“VGCF”)和富勒烯碳纳米管。导电稀释剂以重量比占负极的固体总组份的约 0%–5% 范围内存在。

[0078] 电池的负极(阳极)通过制备包含负极活性材料和导电性碳添加剂的浆料制成, 所述浆料中负极活性材料例如是石墨化或非石墨化碳以及导电性碳添加剂均匀地悬浮在合适的浇铸溶剂中的聚合物粘结剂的溶液中。所述浆料以均匀厚度涂覆于集电器, 浇铸溶剂通过干燥而去除。金属基底例如铜箔或栅格用作负极集电器。为提高活性材料对集电器的粘附, 可在浇铸之前将例如草酸的粘度促进剂加入浆料。负极中使用的粘结剂可以是任何合适的用作非水电解质电池粘结剂的粘结剂。代表性的材料包括聚偏二氟乙烯(PVDF)基聚合物, 例如聚(偏二氟乙烯)(PVDF)及其和六氟乙烯、四氟乙烯、氯三氟乙烯的共聚物和三

元共聚物、聚氟乙烯、聚四氟乙烯(PTFE)、乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE)、聚丁二烯、氯乙基纤维素、羧甲基纤维素及其与苯乙烯-丁二烯橡胶的共混物、聚丙烯腈、乙烯丙烯二烯三元共聚物(EPDM)、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、聚酰亚胺、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物。

[0079] 在电极层面上，负极在集电器两侧的厚度可以小于75 μm，例如为约25 μm-65 μm，或约40 μm-55 μm；和约20和40vol.%的孔隙体积率。活性材料的载量通常在约5-20mg/cm²，或通常在约4-5mg/cm²。总之，更厚的电极层(更高的活性材料的载量)为电池提供更大的总容量。然而，更厚的层也通过使锂在阳极中的扩散难度增加而增加了电极阻抗。本发明者令人惊奇地发现，高容量、厚层可以通过选择上述活性材料和保持足够的孔体积而用于低阻抗电池中。

[0080] 使用的非水电解质包括合适的溶解于非水溶剂中的锂盐。该电解质可以注入到将正负极隔开的多孔隔膜中。在一个或多个实施例中，使用微孔电绝缘隔膜。

[0081] 无数有机溶剂曾被提出作为锂离子电池电解质的组分，值得注意的是环状碳酸酯族，例如碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯及其氯化或氟化衍生物，以及链状二烷基碳酸酯族，例如碳酸二甲基酯、碳酸二乙基酯、碳酸乙甲基酯、碳酸二丙基酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸二丁酯、碳酸丁甲酯、碳酸丁乙酯和碳酸丁丙酯。提出的作为锂离子电池电解质溶液组分的其他溶剂包括γ-BL，二甲氧基乙烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧戊环、4-甲基-1,3-二氧戊环、二乙基醚、环丁砜、甲基环丁砜、乙腈、丙腈、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯等。这些非水溶剂通常用作多组分混合物。

[0082] 也可使用固体或凝胶体电解质。所述电解质可以是无机固体电解质，例如，LiN或LiI；或高分子量固体电解质，例如凝胶，只要这些材料表现出锂导电性。代表性的高分子量化合物包括聚(环氧乙烷)、聚(丙烯酸甲)酯基化合物，或丙烯酸酯基聚合物等。

[0083] 使用下列化合物中的至少一种作为锂盐：LiClO₄、LiPF₆、LiBF₄、LiSO₃CF₃、LiN(SO₂CF₃)₂、LiN(SO₂CF₂CF₃)₂及类似物。所述锂盐的浓度在0.5到1.5M之间或约1.3M。

[0084] 使上述正极通过隔膜层与负极紧密接触，然后围绕小直径心轴多次螺旋卷绕以形成凝胶卷电极隔膜组合件。然后，将凝胶卷结构插入镀镍钢电池壳体，集电器接头点焊于电池壳体和壳体帽盖，该帽盖优选地与各种安全部件一起装配，例如正温度系数部件、压力爆破盘等。或者，沿电极边缘可产生未涂覆区域，因此暴露出裸金属箔。一个或优选多个宽0.4-0.8cm的金属箔条或接头可通过超声焊接机附着于这些裸露区域。然后使用超声波焊接机或点(电阻)焊接机将这些接头附着于所述壳体或帽盖。将包括在碳酸酯混合物中的锂盐溶液的非水电解质注入电池壳体，使用卷边密封或激光焊接将所述壳体帽盖与电池壳体密封在一起。

[0085] 根据一个或多个实施例，锂离子电池包含任选掺杂的锂过渡金属磷酸盐正极；高度微孔电绝缘隔膜层；石墨化碳负极；和其中以0.5-1.5M的浓度溶解锂盐的多组分液体有机电解质溶液。正负极都具有高表面积和高孔体积。为了降低锂镀在阳极的几率，负极的锂容量高于正极的锂容量。所述电池能够在非常高的倍率下充放电，这是由于具有上述相对电极电阻，这通过选择合适的活性材料例如组成、微粒尺寸、孔隙率、表面积、孔体积等以及通过添加适量的导电性稀释剂例如碳到正极或负极获得。添加这些导电性稀释剂的类型、量、和方法可由本技术的人员熟知的方法方便地决定。

[0086] 虽然这里描述的锂离子电池的具体实施例涉及圆筒形电池，需要理解的是本发明

不限于这种电池形状。实际上,可以使用其他壳体形状和尺寸,例如方形、长方形(棱形)、硬币形、纽扣形等。

[0087] 此外,虽然上述描述使用了液体类型的非水电解质锂离子电池的例子,需要理解的是其他类型的非水电解质,例如凝胶或固体聚合物类型也可以用于制造本发明的薄电池,其电极可粘结于它们各自的隔膜并包装于作为外壳材料的薄的金属聚合物层压膜袋中。

[0088] 实施例

[0089] 实施例 1. 锂离子二次电池的制备

[0090] 为制备掺杂的LiFePO₄,在包含研磨剂和丙酮的塑料研磨罐内以 2:1:2:0.02 的摩尔比混合草酸铁、碳酸锂、磷酸二氢铵和乙醇钴并研磨 72 小时。加热和搅拌浆料以达到丙酮的沸点以移除丙酮。在惰性气氛中加热干燥的粉末,加热以每分钟 1 °C 直到 350 °C 的温度,并在 350 °C 保温 10 个小时,然后以每分钟 5 °C 爬升到 600 °C,在这个温度保温 20 个小时。研磨成品并无水储存。

[0091] 正极浆料通过如下方法制备:溶解 7 克 PVDF-HFP 共聚物(市售的 AtoFina 的 Kynar® 2801)到 250 克 NMP 中,并在生成溶液中分散 88 克如上述制备的掺杂的 LiFeO₄ 和 5 克导电性碳(Super P 或 Ensaco)的干混合物。在行星式混合器或掺混器中使所述浆料均匀化,用模铸设备在铝箔的两侧浇铸该浆料,在烘箱内干燥以去除浇铸溶剂,并使用压延设备压实。将如此制备的电极物质小心地从集电器箔刮下,其孔隙率确定为 53–57 vol.-%。由 BET 法确定的其比表面积为 22–25 m²/g。压延的正极的两侧厚度,包括集电器箔,约为 200 μm。正极具有面积容量约 1.6 mAh/cm²。

[0092] 负极通过下述方法制备:溶解 8 克上述 PVDF-HFP 共聚物到 250ml 的 NMP 中,在其中添加 88 克的中间相碳微珠合成石墨化碳 MCMB6–28 (Osaka Gas Co., Ltd.) 和 4 克导电碳(Super P)的混合物。在行星式混合器或掺混器中使所述浆料均匀化,用模铸设备在铜集电器箔的两侧浇铸该浆料,在烘箱内干燥、并使用压延设备压实。负极孔隙率确定为 29–33 vol.-%。压延的负极的两侧厚度,包括集电器箔,约为 90 μm。负极具有面积容量约 1.7 mAh/cm²。

[0093] 切割两种电极使达到合适尺寸,其间插入微孔聚烯烃隔膜 Celgard® 2500 (Celgard LLC) 的稍大的伸长片,通过本领域人员所熟知的方法组装成 18650 型圆筒形电池,并用在环状和链状碳酸酯的混合物中的 1.3M LiPF₆ 溶液对它进行活化。

[0094] 总电池面积比阻抗测量

[0095] 面积比阻抗(ASI)是相对表面积进行归一化的设备的阻抗,定义为在 1kHz (Ω) 下使用 LCZ 仪或频率响应分析仪测定的阻抗乘以对电极的表面积(cm²)。通过施加小(5mV)的正弦电压于所述电池以及测量产生的电流响应而进行这种测量。可通过同相及异相分量描述所产生的响应。然后在 1kHz 下阻抗的该同相(实部或阻抗的)分量乘以对电极的表面积(cm²)以给出面积比阻抗。根据实施例 1 的电池的面积比阻抗为 15 Ω·cm²。

[0096] 实施例 2. 锂离子电池的制备

[0097] 如实施例 1 所述制备正极,唯一的不同是使用丙酮而不是 NMP 作为浇铸溶剂以制备正极浆料。圆筒形锂离子电池完全按照实施例 1 所述的步骤和工序组装。在压延之后从集电器箔移除的正极材料具有 27 vol.-% 的孔隙率和 13 m²/g 的比表面积。

[0098] 实施例 3. 锂离子电池的制备

[0099] 如实施例 1 所述制备正极,唯一的不同是使用按 90 :1 体积比的丙酮 -NMP 混合物而不是纯 NMP 作为浇铸溶剂以制备正极浆料。圆筒形锂离子电池完全按照实施例 1 所述的步骤和工序组装。

[0100] 实施例 4. 锂离子电池的制备

[0101] 按照实施例 1 所述的工序制备碳基负极,唯一的不同是使用更大微粒尺寸的中间相微珠石墨化型碳 MCMB 10-28 (Osaka Gas Co., Lt d.) 而不是 MCMB 6-28。然后圆筒形锂离子电池完全按照实施例 1 所述的步骤和工序组装。

[0102] 实施例 5. 负极面积比阻抗测量

[0103] 袋状测试电池通过使用方形电极片组装,该电极片由实施例 1 所述的正负极中冲压获得,其不同在于:(1)使用体积比为 90 :10 的丙酮 -NMP 混合物,而不是纯 NMP 作为浇铸溶剂以制备正极浆料;(2)使用 Celgard E903 微孔隔膜,而不是 Celgard 2500;和(3)使用环状和链状碳酸酯混合物中的 1.0M 的 LiPF₆ 溶液作为电解质。

[0104] 在使电极冲制为正确尺寸和形状后,每个电极移除一部分以暴露裸露的金属箔。该裸露金属箔区域约为 2 英寸长、0.5 英寸宽,用作集流的接头。一片隔膜置于两个电极之间。然后,使用另一小片隔膜以电绝缘置于铜箔条边缘上的一小片锂。所述锂参考电极置于两个先前提及的电极之间,接近外缘。然后整个组合件置于一个三面密封的薄金属聚合物层压膜中以产生作为外部壳体材料的袋状物。添加足量的电解质使隔膜完全润湿,使用脉冲密封仪越过裸露金属箔接头密封所述袋状物。袋式电池置于两个刚性板之间,然后使用粘结剂夹子将刚性板夹在一起。

[0105] 根据实施例 1 描述的方法,分别测量每个电极的面积比阻抗。在三电极电池的情况下,阳极和阴极阻抗对整个电池阻抗所起的作用可以是分开。参考电极电池的测量显示,负极面积比阻抗小于 2 Ω-cm²。

[0106] 实施例 6. 不同 C- 倍率下锂离子电池的充 / 放电循环

[0107] 按照实施例 5 所述的工序制作参考电极袋式电池。

[0108] 对电池进行初始充电可使用恒电流(恒流)方法在逐渐增高的 C- 倍率下(2、5、10 和 20C) 充到 3.8V。在每次充电之后,施加恒电位段,直到电流减至 C/20 倍率(CC-CV 协议法或减充法)。使用图 5 所示的锂参考电极独立记录正负极的电位,在图 5 中,正极(阴极)电位用图顶部的虚线表示,负极(阳极)电位用图的下半部分的实线表示。阳极的电位即使在 20C 的倍率也保持在 0V 以上(锂金属的镀覆电位)。充电循环在 10C 和 20C 极快。充电持续时间极短就可获得充电状态,例如,在 10C 约 6 分钟,同时有低度电池发热。这可比于低充电倍率 1C 下需要 60 分钟获得的充电状态。

[0109] 该图显示,所述电池可以在最高达 20C 的倍率下充电而无锂在负极镀覆。正极极化(图中水平箭头表示)远大于负极极化,说明该体系的主要阻抗发生在正极,因而防止负极达到锂的镀覆电位。

[0110] 实施例 7. 10C 下锂离子电池的循环寿命

[0111] 使用实施例 1 所述的正负极来组装一种 18650 型圆筒形电池,唯一不同是使用体积比为 90 :10 的丙酮 -NMP 混合物而不是纯 NMP 作为浇铸溶剂以制备正极浆料。所述 18650 型圆筒形锂离子电池完全根据实施例 1 所述的步骤和工序组装。

[0112] 对电池进行充电可使用恒电流(恒流)方法在 10C 的倍率充电到 3.8V, 然后, 进行恒电位段, 直到电流减至 C/20 倍率(CC-CV 协议法或减充法)。所述电池然后在 10C 下放电, 停止 30 分钟, 然后再次充电。这些数据在首次放电中归一化为 10C 容量。图 6 是电池的放电容量相对循环次数的图, 显示出在 98 次以上循环中只有 2.6% 的容量损失。这表示每循环仅有 0.026% 的容量衰减。

[0113] 比较例 1

[0114] 为了对比, 从其多个单电池的堆中回收若干由多个占领导地位的制造商制造的多种当代商用锂离子单电池, 进行多次 4.2 和 2.8V 之间的慢倍率(C/5)充放电循环, 然后是一系列 C/2 到 4C 放电倍率下的单放电。选择最佳性能的单电池类型(一种 800mAh 的以 LiCoO₂- 石墨组合为基础的棱形电池, 该电池在缓慢循环中表现出极低的容量衰减以及最高倍率能力(4C 倍率下 84% 的容量保持))以进一步做比较测试。

[0115] 通过在 2.8 到 4.2V 之间以 1C 倍率下的充电和 2C 倍率下的放电对电池进行循环。所述电池容量(用 mA-h 的单位测量)在 40 个循环后从约 660mA-h 下降到 560mA-h, 这表示容量的总减少为 15.2% 和每循环 0.38% 的容量损失。在 4C 倍率充电和 2C 倍率放电情况下循环的类似电池表现出甚至更差的容量衰减性能。在 50 次循环后, 所述电池表现出 42.4% 的容量损失, 表示每循环容量损失为 0.85%。这些比较例的锂离子电池的寿命循环性能如图 8 所示。

[0116] 熟悉本技术的人员应该很容易理解, 这里描述的所有参数和结构都意在示例, 而且实际的参数和结构决定于使用本发明系统和方法的具体应用。熟悉本领域技术的人员在无需使用多于常规的实验的情况下会认识到或能够确信在此描述的本发明的具体实施例的很多等价物。因此, 需要理解的是, 前述实施例只通过例子的方式提出, 而且在所附权利要求书及其等价物的范围之内, 可按照具体描述以外的方式实践本发明。因此, 熟悉本技术的人员会认识到, 在例子中电化学设备的使用不应限于这些情况。本发明涉及在此描述的每个单独的特征、系统或方法。此外, 如果这些特征、系统或方法不存在彼此不相容的情况, 那么它们的任何两个或两个以上的结合都可以包括在本发明的范围之内。

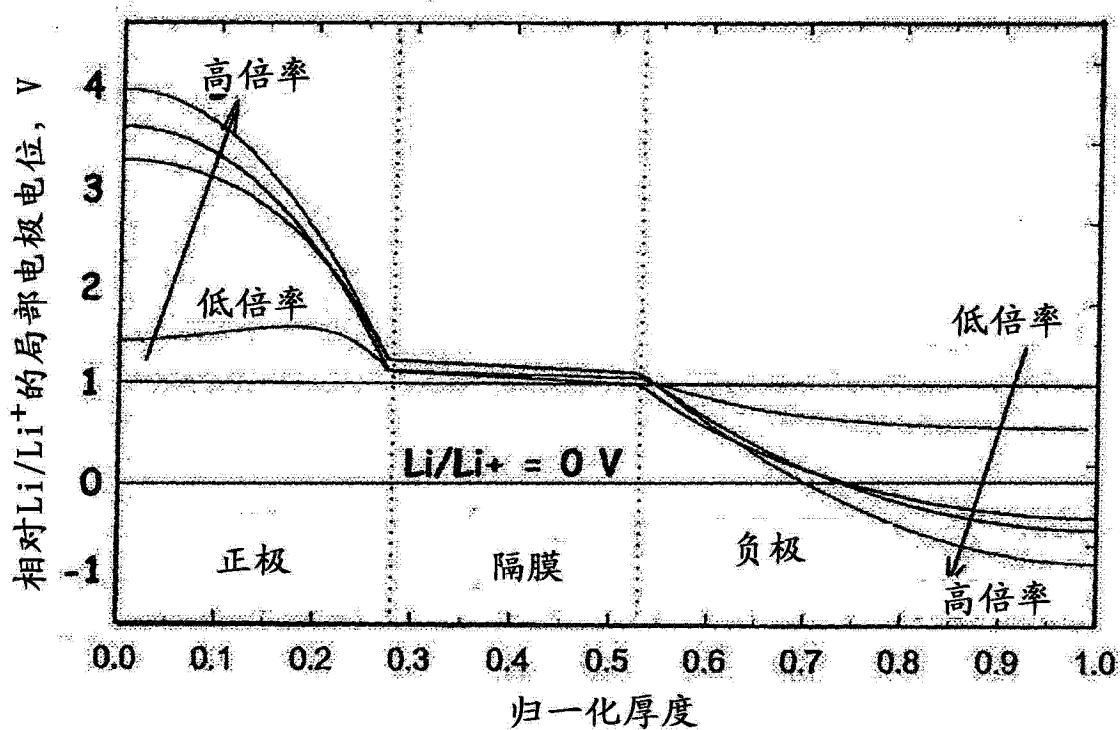


图 1

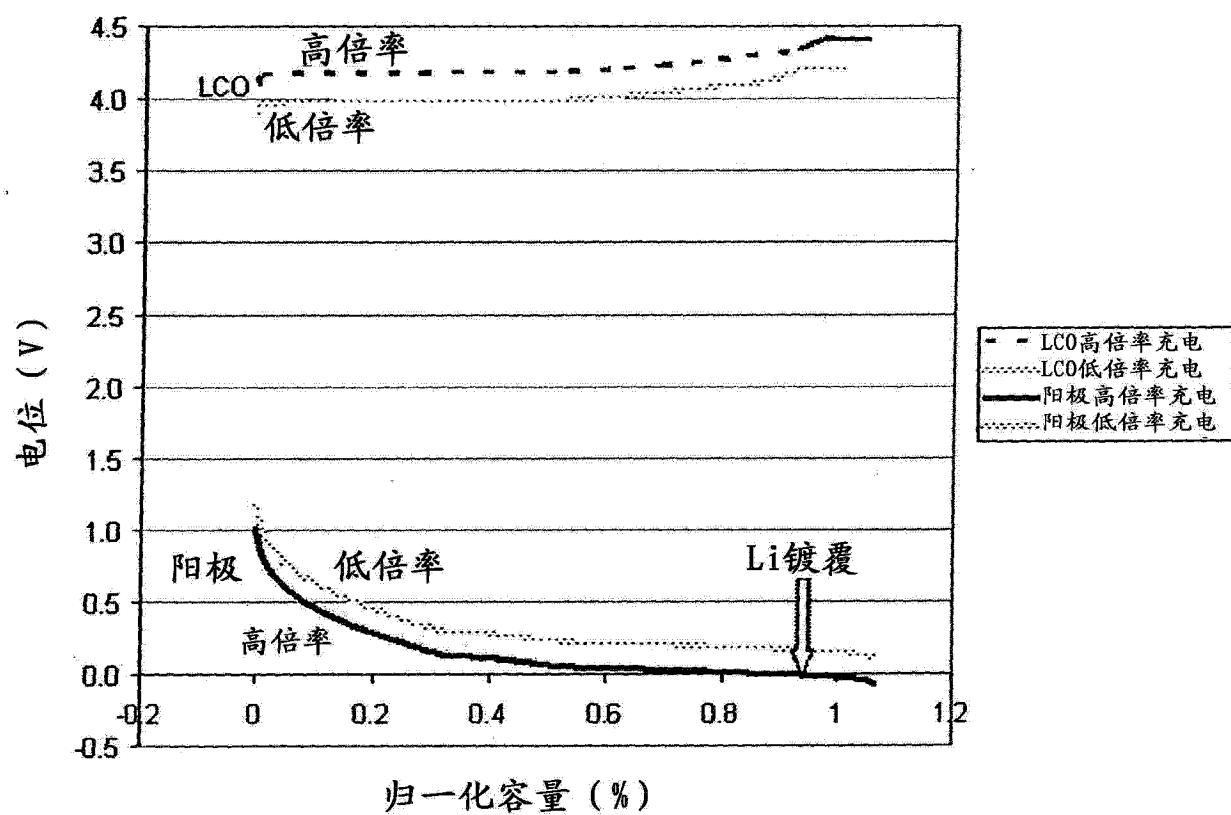


图 2

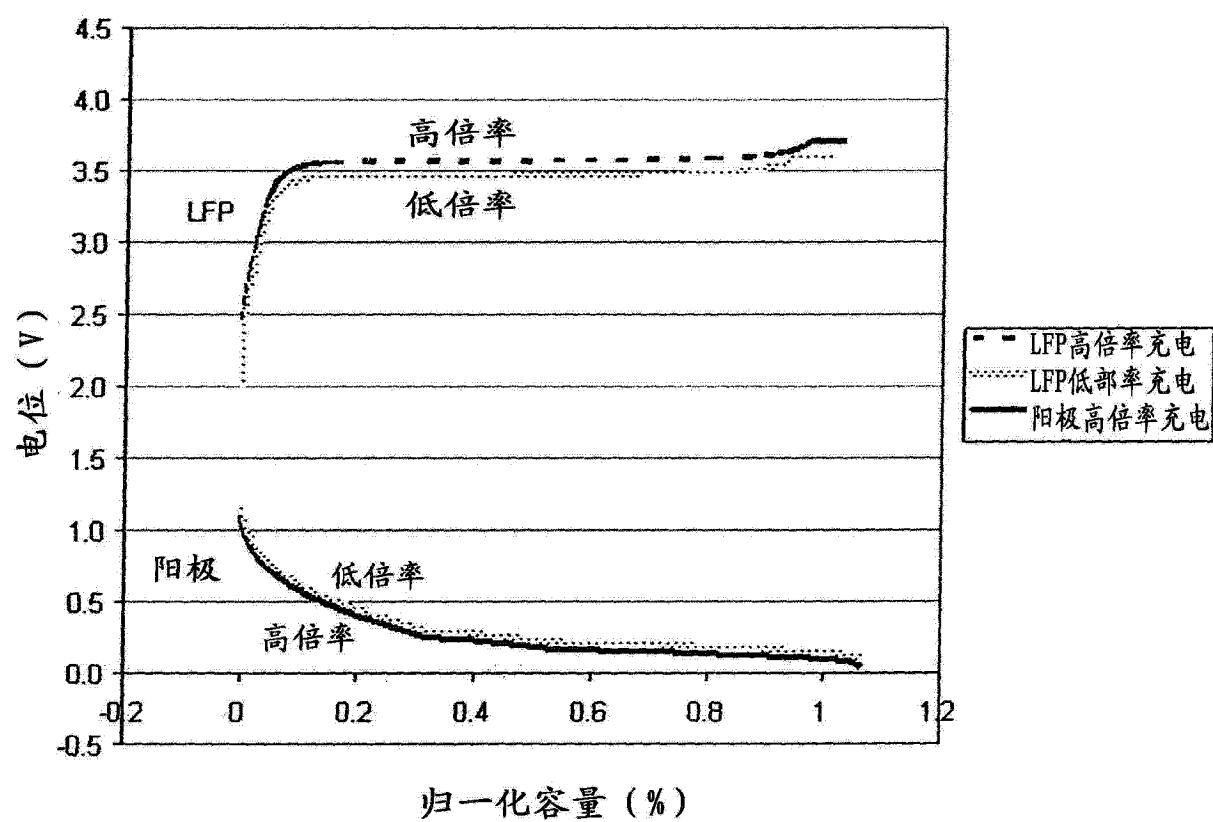


图 3

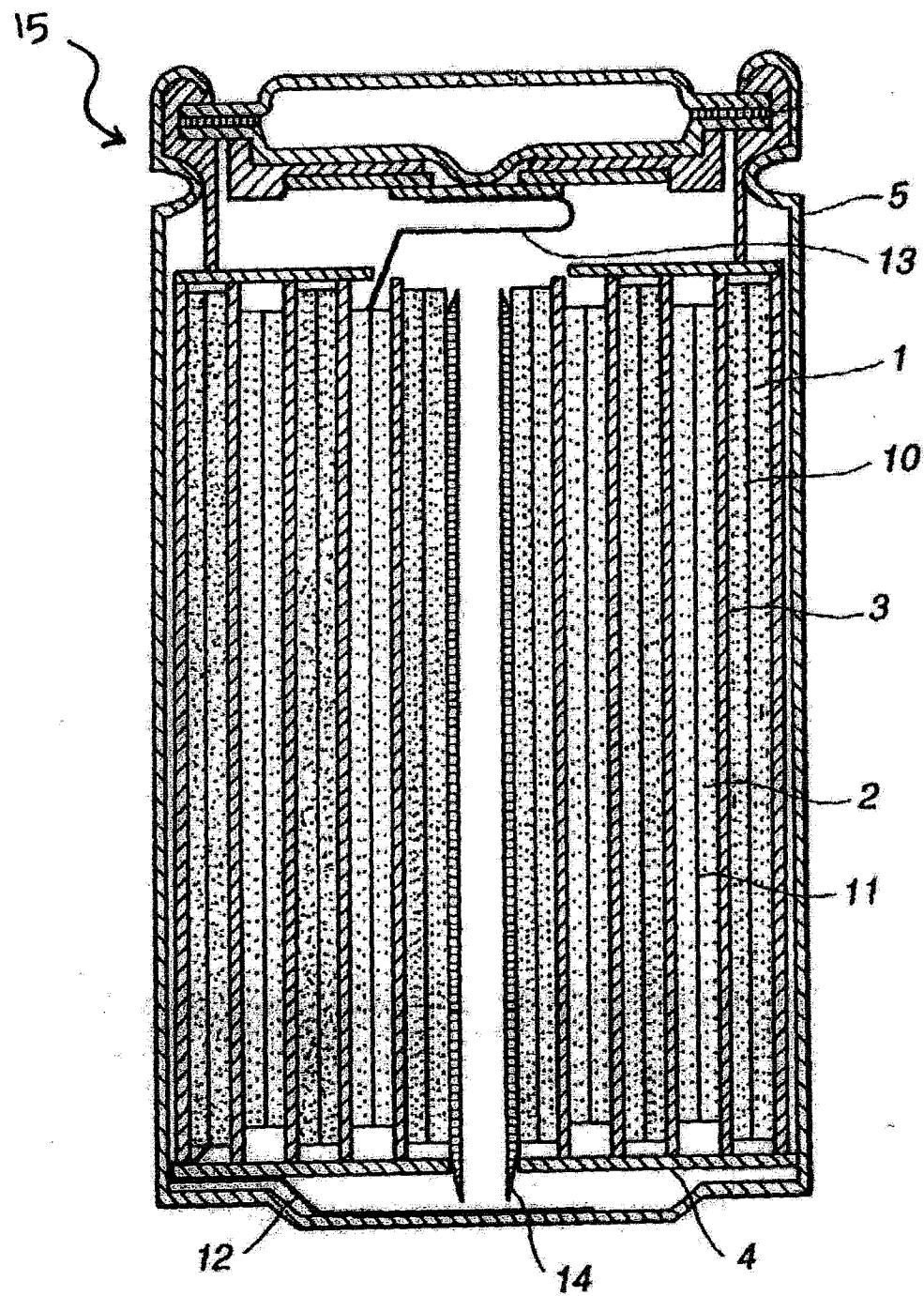


图 4

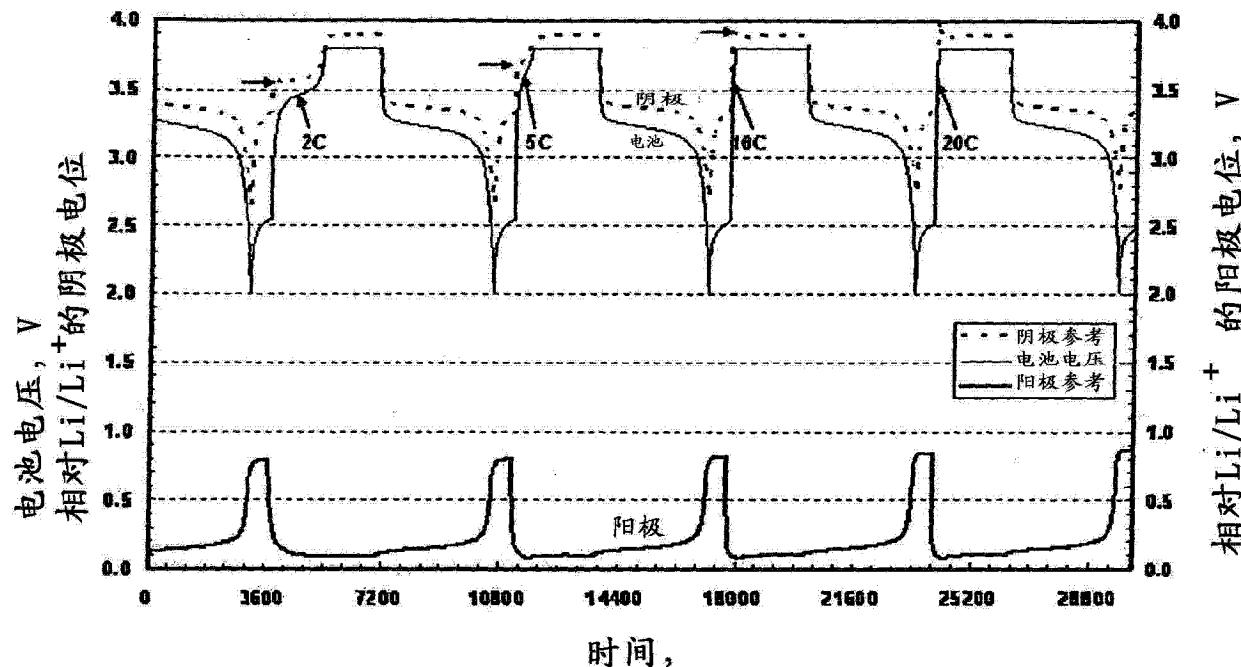


图 5

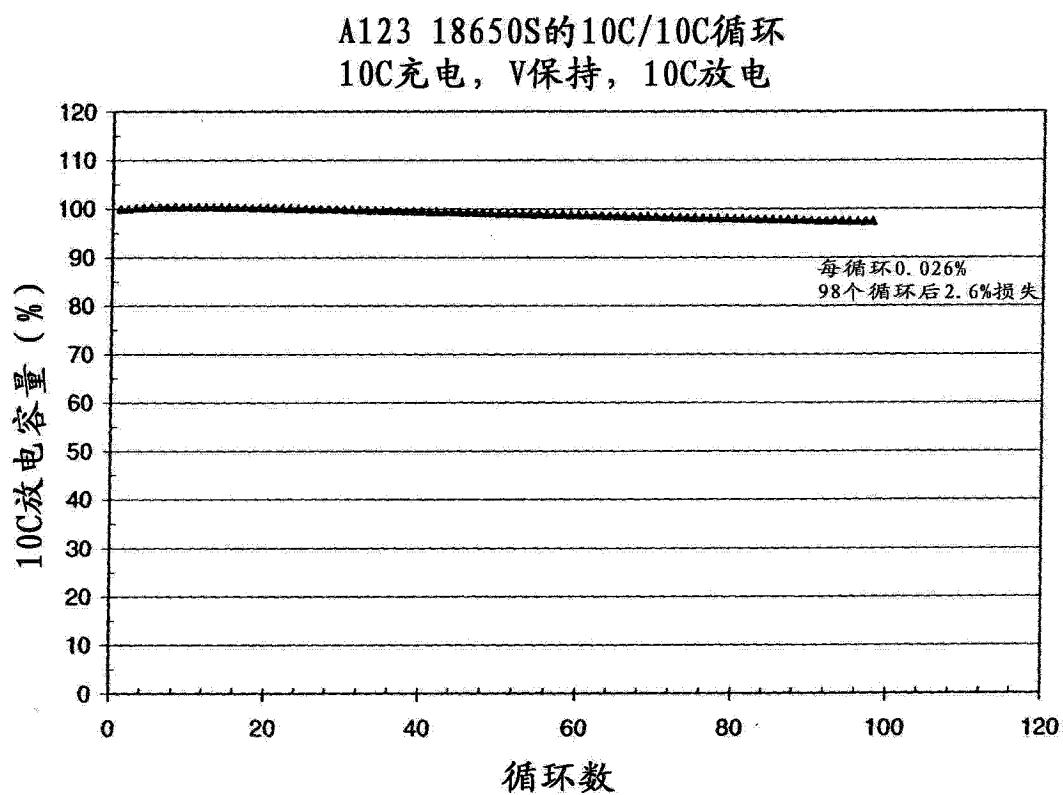


图 6

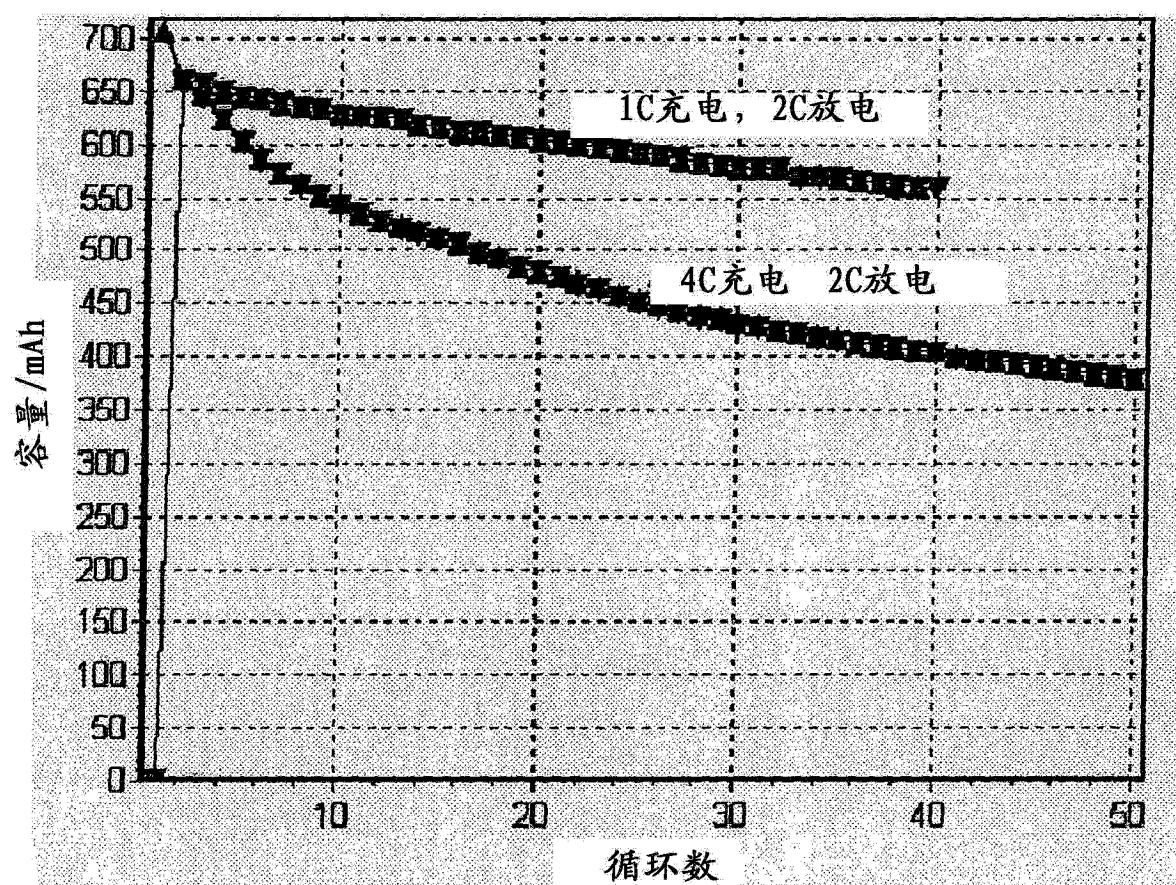


图 7