[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
H01M 10/40
H01M 4/02

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94112891.1

[45]授权公告日 2001 年 10 月 17 日

[11]授权公告号 CN 1073294C

[22]申请日 1994.12.9
[21]申请号 94112891.1
[30]优先权
[32]1993.12.9 [33]DE [31]P4342039.7
[73]专利权人 瓦尔达电池股份公司
地址 联邦德国汉诺威
[72]发明人 M·G·海克 P·克兰马
F·孟格尔
[56]参考文献
EP 563988A1 1993.10.6 H01M4/58
审查员 刘玉华

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 谭明胜 魏金玺

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 电化学二次电池

[57]摘要

在"摇椅型电池"型的 $Li/LiMn_2O_4$ 二次电池中,正极是一种金属网加强的轧制电极,而负极通过用掺杂锂的石墨浆浸渗镍海绵制成。上述电极的厚度是按照刮刀涂敷技术制造并用在圆柱电池中的薄膜电极的3—4倍,因此它特别适合于建造棱柱电池。借助于预轧制到特定厚度的空的镍海绵,可以使负极的每单位面积的容量满足轧制的正极要求。借助于再轧制的浸渗的镍海绵,在50—60%的孔隙率时达到最佳的电极能量密度和容量。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 电化学二次电池，它具有至少一个其活性材料包括一种过渡金属元素的掺杂锂的硫族化合物的正极，至少一个其活性材料包含一种掺杂锂的碳制品的负极，以及一种在密闭外壳中的非水电解液，其特征在于，正极是通过将网状的支承基体压延涂敷上塑料粘合的锂锰尖晶石 $LiMn_2O_4$ 制成的，而负极是用高孔隙率的金属海绵支承基体浸渗石墨浆制成的。

2. 权利要求 1 所述的电化学二次电池，其特征在于，负极的基体结构是由镍海绵制成的。

3. 权利要求 1 或 2 所述的电化学二次电池，其特征在于，石墨浆是通过石墨粉与一种粘结剂水悬浮液混合而形成的。

4. 权利要求 1 或 2 所述的电化学二次电池，其特征在于，石墨浆除粘结剂外，还含有增塑剂和/或分散剂。

5. 权利要求 1 或 2 所述的电化学二次电池，其特征在于，锂锰尖晶石，除了作为粘结剂的聚四氟乙烯之外，另外与作为导电介质的碳黑混合。

6. 权利要求 5 所述的电化学二次电池，其特征在于，每 100 重量份数的 $LiMn_2O_4$，有 3－9 重量份数的聚四氟乙烯和 3.3－6.6 重量份数的炭黑。

7. 权利要求 6 所述的电化学二次电池，其特征在于，每 100 重量份数的 $LiMn_2O_4$，有 6.6 重量份数的聚四氟乙烯。

8. 权利要求 6 所述的电化学二次电池，其特征在于，每 100 重量份数的 $LiMn_2O_4$，有 4.4 重量份数分的炭黑。

9. 权利要求 1 或 2 所述的电化学二次电池，其特征在于，正极的支承基体是一种铝网。

10. 权利要求 1 或 2 所述的电化学二次电池，其特征在于，电池的外壳是棱柱形。

说 明 书

电化学二次电池

本发明涉及一种电化学二次电池，它具有至少一个其活性材料包含一种过渡金属元素的掺杂锂的硫族化合物的正极，至少一个其活性材料包含一种掺杂锂的碳制品的负极，以及一种在密闭外壳中的非水电解液。

众所周知，在可再充电的电池中使用锂金属电极受到严重限制，因为锂有形成树枝状结晶和脱落的倾向。但是，已经有可能对锂电池的循环能力作很大的改进，因为已经发现导电基质物质，这种物质在充电/放电状态可以交替地充入作为电化学活性离子形式的锂离子本身，并且同样再将其耗尽(参看美国专利4828834)。

这些新的可逆的电池体系有时被本领域技术人员称作SWING体系，暗示着锂在某种极性的电极的主晶格与另一极性电极的主晶格之间交替变化的周期性摆动。在英文技术文献中已出现“摇椅型电池”(rocking chair cells)名称或者锂离子电池。

按照SWING原理工作的锂二次电池通常具有一种锂锰尖晶石$LiMn_2O_4$或一种锂化过渡金属元素氧化物，例如$LiCoO_2$或者$LiNiO_2$，作为正极的掺杂锂的支承基体物质。在锰尖晶石中，为了稳定尖晶石晶格，一些锰可以被其他的过渡金属元素，例如Co和Ni替代。负极的基体物质通常是针状焦碳，它是一种不规则结晶的碳产物，是由有机材料利用慢速焦化工艺形成或由石墨制成的。

用于含有液体电解液的SWING电池的电极在技术上已高度成熟，因为这种电极是使用与其它工业部门中相类似的方法制造的。根据欧洲专利No. 205856，具有整个厚度仅100μm的薄膜电极可以用上述类型的基体物质制造，该基体物质以细粉末形式，如果需要，与一种导电介质混合，用一种粘合剂在有机溶剂中的溶液制成糊，将所得到的物质用刮刀涂敷在由铝或铜制成的箔上。

当然，适合于使用薄膜电极的电池的类型是圆柱电池或卷式电池 (wound cell)。但是圆柱电池不利于节约空间，以及随其尺寸增加而增加的热损耗问题，使得它与棱柱电池相比，在电池的极有希望的应用领域中(即电动车辆领域中)处于劣势。

另一方面，用已知的薄膜电极装备棱柱形的电池容器在这种情形下不能补救这一问题，因为多数薄膜电极是较大的层叠组合件形式，需要分隔得很开，从而对能量密度不利，而且不易操作。

因为较大的层厚在基质箔上出现附着力问题，所以不能完成总厚度大于200μm的厚的刮刀涂敷电极。在刮刀涂敷电极的情况下，不能通过降低孔隙率 (< 30%) 来提高能量密度，因为过度轧制导致电极变形。

本发明的目的是提供一种电化学二次电池，该电池按照SWING的原理工作，并具有一个掺杂锂的锰尖晶石阴极和一个掺杂锂的碳阳极，这种电池的电极是以这样一种方式设计的，即，按活性物质计的 集电极与隔板的比例低，它们能够指望提供高的能量密度，制造简单，并且优先适合于装配在棱柱电池中。

本发明的目的是借助于下述电化学二次电池来达到的，所述电化学二次电池具有至少一个其活性材料包含一种过渡金属元素的掺

杂锂的硫族化合物的正极，至少一个其活性材料包含一种掺杂锂的碳制品的负极，以及一种在密闭外壳中的非水电解液，其特征在于，正极是通过将网状的支承基体压延涂敷上塑料粘合的锂锰尖晶石$LiMn_2O_4$制成的，而负极是用高孔隙率的金属海绵支承基体浸渗石墨浆制成的。

因此，这种新型电池是基于两种电极的组合，这两种电极来源于不同的电极技术，并因而以极有利的方式相互补充。

正极是以轧制工艺为基础，其中将能掺杂的基质材料（在这种情况下是$LiMn_2O_4$）和作为粘结剂的聚四氟乙烯及作为导电介质的炭黑的干燥混合物在两面轧进一个细目的金属网中。这种金属网最好是一种具有铝集电极突耳的铝网。轧制成的成品电极的每单位面积的重量是126mg/cm^2。集电极突耳与一个铝或钛制的接线柱相连接。为了容纳掺杂锂的石墨，负极具有多孔镍海绵基体。

作为导电电极支承体的这种金属海绵的制造技术是比较新颖的。按照最常用的方法，使一种塑料发泡，并且在这种状态下镀上金属。在利用热分解去除塑料之后，保留下来的海绵状金属基体经受焙烧处理。然而，另一个可供选择的可能性是烧结一种粉末金属和成孔剂的混合物，在此之后将成孔剂溶解掉。按照另一种方法，通过将一种气体吹入一种金属熔体并将该金属熔体与其中形成的微孔一起冷却，就能够得到一种金属海绵基体。

按照本发明，为了进入镍海绵基体，此时阳极的石墨制成浆或糊，例如一种水悬浮液。镍海绵的集电极突耳由薄钢板构成。它与一个例如由覆镍的铜制成的接线柱相连接。金属海绵基质的优点是可以利用二次轧制涂浆电极建立特有的孔隙率。

从另一方面来说，为了引入相应量的活性阳极石墨，空的镍海绵可以预轧制到特定的厚度。因为轧制的正极每单位面积的重量不能改变，所以可以影响负极以便在电池中进行必要的平衡，即电极容量以在电池充电状态下负极完全锂化的方式相互匹配。

按照本发明，特别有利于轧制的正极和金属海绵负极组合的活性材料组分如下：

轧制的正极

100 重量份数的 $LiMn_2O_4$ 与下述物质混合

PTFE(重量份数)	3-9	最好约6.6
炭黑(重量份数)	3.3-6.6	最好约4.4

正极物质的组分以干燥状态进行混合，并轧进一个铝网中。

石墨进入镍海绵中的负极

对于一个批料，每 100 重量份数的石墨 (Lonza KSb 等级，大于 90% 的材料的粒度 $< 6\mu m$) 需要下述化学物质作为添加剂：

润湿剂(重量份数)	0.3-1.5	最好约0.6
颜料分散剂(重量份数)	1.8-3.6	最好约2.4
粘结剂(重量份数)	3.6-6.6	最好约5.1
分散剂(重量份数)	0.6-1.5	最好约1.1
增塑剂(重量份数)	0.6-1.5	最好约1.1

按所述次序将负极物质的这些组分在连续搅拌下掺入蒸馏水中，最后加入石墨。水的数量应当这样选择，即形成能涂敷稠度的浆。通常，对于 100 重量份数的石墨，大约 190 重量份数的水是足够的。

下述物质尤其适合于所规定的添加剂：

作为润湿剂：20% 浓度的烷基聚乙二醇醚水溶液。

作为颜料分散剂: 10%浓度的聚丙烯酸钠水溶液。

作为粘结剂: 50%浓度的苯乙烯－丙烯酸酯共聚物的水悬浮液。

作为分散剂: 木素亚硫酸盐 (Vanisperse CB, Borregaard Ind. Ltd., Sarpsborg, Norway)。

作为增塑剂: 聚丙二醇烷苯基醚。

按照负极的另外的制造工艺, 是将湿混合物放入一个储器内, 从该储器用泵将湿混合物连续地送向一个涂浆装置, 并且在此涂敷到一个运动的镍海绵环带上。金属海绵带用湿混合物填充, 然后经过一个烘干区, 并卷绕在一个存储滚筒上, 同时在成浆期间收集撇去的过剩物质, 并借助另一个泵经返回线再通向储器。

用于本发明电极的金属海绵的主要优点是, 通过用压迫机进行预轧制能够将每单位面积的容量调整到特定的容量。然后预轧制的基体材料在涂浆过程中将活性材料完全吸收到微孔中。

但是, 在接着的干燥过程中, 蒸发水留下大量空的微孔体积, 而微孔被干燥物质填充仅约 30%。这将意味着在能量密度方面大受限制。提高能量密度就要求通过再轧制来重新调整孔隙率。在孔隙率约 50－60%时达到最佳能量密度和容量。

按照本发明, 由于一个轧制的正极和一个金属海绵的负极进行组合, 使用于构造按照 SWING 原理的二次电池的两种掺杂锂型的电极的厚度可到按照刮刀涂敷技术制造并用在园柱电池中的薄膜电极的 3－4 倍。因此甚至能够构造更大的棱柱形 SWING 电池, 这种电池比装有已知的薄膜电极的电池具有高得多的容量和显著更有利的体积能量密度。

因此, 按照本发明的轧制的锂锰尖晶石正极的厚度是约 500 μm

(对于单面涂敷的刮刀涂敷薄膜电极最多是200μm)，按照活性物质计算，其单位面积重量是约126mg/cm^2，而其孔隙率约15%。

在本发明的金属海绵电极中，涂浆后的厚度，取决于预轧制的镍海绵的厚度，在700μm和1100μm之间。单位面积的重量，按照活性物质是22－40mg/cm^2，孔隙率在81%和84%之间。通过再轧制孔隙率可调整到50－60%，最终电极厚度达到300－500μm的值。

比较石墨/金属海绵电极和石墨/刮刀涂敷电极之间的容量，明显地前者有利：如果一个镍海绵电极具有815μm的厚度和28.5mg/cm^{2}的单位面积重量(仅负极物质，包括添加剂)，而一个刮刀涂敷电极具有130μm的厚度和9.2mg/cm^{2}的单位面积重量（仅负极物质)，二者各经受2.0mA/cm^{2}的电流(海绵电极在两面)，则分别发现基本上相同的比容量，即299mAh/g和295mAh/g，两个数值在每种情况下都按照整个负极物质计算。由于海绵电极的单位面积的物质是3倍大，所以其单位面积的容量也是3倍大。

为了试验目的，组装一个含有本发明的电极组合的棱柱SWING电池。下列表的表1给出电池的尺寸和装配的概况，表2提供关于循环处理结果的数据。

表 1

电极尺寸:7cm×9.4cm

	正极	负极
序号	18	19
电极厚度	约500μm	约810μm
单位面积重量	约126mg/cm^2	约28mg/cm^2
电极物质	约149g	约35g

隔板　　聚丙烯,50μm,孔隙率45%

表 2

充电电流:2.4-0.6A

放电电流:1.2A

循环次数	充电终止电压 (V)	充电容量 (Ah)	放电终止电压 (V)	放电容量 (Ah)
1	4.2	16.8	3.0	11.1
4	4.25	11.7	3.0	11.5
6	4.25	11.8	3.0	11.1
8	4.25	14.4	3.0	11.0