

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 4/48

H01M 4/58

H01M 10/36

H01M 4/04



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01135562.X

[45] 授权公告日 2005 年 4 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 1199302C

[22] 申请日 2001.8.30 [21] 申请号 01135562.X

[30] 优先权

[32] 2000.8.30 [33] JP [31] 261277/2000

[71] 专利权人 索尼株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 细谷守 高桥公雄 福崎弦

审查员 刘 颖

[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

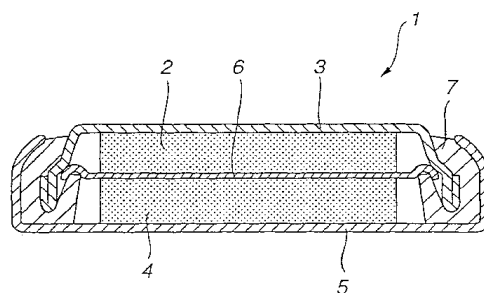
代理人 王 杰

权利要求书 2 页 说明书 23 页 附图 2 页

[54] 发明名称 阴极活性材料及其制备方法,非水电
解质电池及其制备方法

[57] 摘要

一种在电子电导率方面有改进的阴极活性材料,以及使用此阴极活性材料且在电池容量和循环特性方面有改进的非水电解质电池。该阴极活性材料由具有通式 Li_xFePO_4 的化合物(其中, $0 < x \leq 1.0$)和碳质材料组成,每单位重量的碳含量不小于 3 重量%,且粉体密度不低于 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 。



ISSN 1008-4274

1.一种阴极活性材料,由具有通式 Li_xFePO_4 的化合物,其中 $0 < x \leq 1.0$,和碳质材料组成,其特征在于每单位重量的碳含量不小于 3 重量%,且该阴极活性材料的粉体密度不低于 2.2g/cm^3 。

2.根据权利要求 1 的阴极活性材料,其中碳质材料满足下列条件:在拉曼光谱测定法中在波数为 $1350 - 1360\text{cm}^{-1}$ 时出现的强度面积和在波数为 $1570 - 1590\text{cm}^{-1}$ 时出现的强度面积分别为 D 和 G, D 和 G 的强度面积比 ≥ 0.30 。

3.一种非水电解质电池,具有包含阴极活性材料的阴极、包含阳极活性材料的阳极和非水电解质,所述的阴极活性材料是由通式为 Li_xFePO_4 的化合物,其中 $0 < x \leq 1.0$,和碳质材料组成,其特征在于每单位重量的碳含量不小于 3 重量%,且该阴极活性材料的粉体密度不低于 2.2g/cm^3 。

4.根据权利要求 3 的非水电解质电池,其中碳质材料满足下列条件:在拉曼光谱测定法中在波数为 $1350 - 1360\text{cm}^{-1}$ 时出现的强度面积和在波数为 $1570 - 1590\text{cm}^{-1}$ 时出现的强度面积分别为 D 和 G, D 和 G 的强度面积比 ≥ 0.30 。

5.根据权利要求 3 的非水电解质电池,其中所述的非水电解质是溶解在非质子非水溶剂中的电解质。

6.根据权利要求 3 的非水电解质电池,其中所述的非水电解质由电解质盐和用于溶解该电解质盐的高分子化合物组成。

7.一种制备阴极活性材料的方法,该阴极活性材料由具有通式 Li_xFePO_4 的化合物,其中 $0 < x \leq 1.0$,和碳质材料组成,其特征在于每单位重量的碳含量不小于 3 重量%,且该阴极活性材料的粉体密度不低于 2.2g/cm^3 ,该方法包括:

混合多种用于合成由通式 Li_xFePO_4 表示的化合物的原料,研磨和烧结所得到的混合物,而且在混合、研磨和烧结过程中的任一时刻加入碳质材料。

8.根据权利要求 7 的制备阴极活性材料的方法,其中所述的碳质材料是在研磨之前加入的。

9.根据权利要求 7 的制备阴极活性材料的方法,其中所述的碳质材料是在烧结之后加入的,且其中所述的研磨是在加入碳质材料之后进行的。

10.根据权利要求 7 的制备阴极活性材料的方法,其中使用满足下列条件的碳质材料:在拉曼光谱测定法中在波数为 $1350 - 1360\text{cm}^{-1}$ 时出现的强度面

积和在波数为 $1570 - 1590\text{cm}^{-1}$ 时出现的强度面积分别为 D 和 G, D 和 G 的强度面积比 ≥ 0.30 。

11.根据权利要求 7 的制备阴极活性材料的方法,其中所述的烧结是在 400°C - 900°C 的温度范围下进行的。

12. 一种制备非水电解质电池的方法,该电池包括含有阴极活性材料的阴极,含有阳极活性材料的阳极和非水电解质,该阴极活性材料由具有通式 Li_xFePO_4 的化合物,其中 $0 < x \leq 1.0$, 和碳质材料组成,其特征在于每单位重量的碳含量不小于 3 重量%,且该阴极活性材料的粉体密度不低于 2.2g/cm^3 ,所述的方法包括:混合多种用于合成由通式 Li_xFePO_4 表示的化合物的原料,研磨和烧结所得到的混合物,而且在混合、研磨和烧结过程中的任一时刻加入碳质材料。

13.根据权利要求 12 的制备非水电解质电池的方法,其中所述的碳质材料是在研磨之前加入的。

14.根据权利要求 12 的制备非水电解质电池的方法,其中所述的碳质材料是在烧结之后加入的,且其中所述的研磨是在加入碳质材料之后进行的。

15.根据权利要求 12 的制备非水电解质电池的方法,其中使用满足下列条件的碳质材料:在拉曼光谱测定法中在波数为 $1350 - 1360\text{cm}^{-1}$ 时出现的强度面积和在波数为 $1570 - 1590\text{cm}^{-1}$ 时出现的强度面积分别为 D 和 G, D 和 G 的强度面积比 ($A(\text{D/G})$) 是 $A(\text{D/G}) \geq 0.30$ 。

16.根据权利要求 12 的制备非水电解质电池的方法,其中所述的烧结是在 400°C - 900°C 的温度范围下进行的。

17.根据权利要求 12 的制备非水电解质电池的方法,其中所述的非水电解质是溶解在非质子非水溶剂中的电解质。

18.根据权利要求 12 的制备非水电解质电池的方法,其中所述的非水电解质由电解质盐和用于溶解该电解质盐的高分子化合物组成。

阴极活性材料及其制备方法, 非水电解质电池及其制备方法

发明背景

发明领域

本发明涉及一种能够可逆嵌入/脱出锂的阴极活性材料, 制备该阴极活性材料的方法, 一种使用此阴极活性材料的非水电解质电池以及制备该电池的方法。

相关技术的描述

为了跟得上在本领域中各种电子设备的最新的显著发展, 对作为可长时间方便、经济使用的电源的可再充电的二次电池进行了研究。有代表性的二次电池是铅蓄电池、碱性蓄电池和非水电解质二次电池。

在这些二次电池之中, 作为非水电解质二次电池的锂离子二次电池具有许多优点, 例如高输出和高能量密度。锂离子二次电池至少由能够可逆嵌入/脱出锂离子的阴极和阳极, 以及非水电解质组成。

通常使用金属锂、锂合金例如锂-铝合金、用锂嵌入的导电高分子材料例如聚乙炔或聚吡咯、和在其晶体结构中已经带入锂离子的夹层化合物或碳质材料作为阳极活性物质。使用将锂盐溶解在非质子有机溶剂中而获得的溶液作为电解液。

已知金属氧化物或金属硫化物或聚合物, 例如 TiS_2 、 MoS_2 、 NbSe_2 和 V_2O_5 作为阴极活性材料。使用这些材料的非水电解质电池锂离子二次电池的放电反应按照这种方式进行, 以至于在阳极中释放出锂离子进入电解溶液中, 同时锂离子被嵌入阴极活性材料的夹层空间。也就是说, 通过重复充电/放电反应重复来自阳极的锂离子的反应, 使锂离子进入阴极活性材料和从阴极活性材料中脱出。

目前, 例如作为锂离子二次电池的阴极活性材料是 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和 LiMn_2O_4 。然而, 这些阴极活性材料具有下列缺点: 因为在其组合物中包含具有低克拉克值的金属元素, 所以材料昂贵, 且难以稳定地供给。此外, 这些阴极

活性材料毒性较高, 势必大大影响环境。因此, 越来越需要一种代替上述化合物的新型阴极活性材料。

已经提出使用具有橄榄石结构的 LiFePO_4 作为锂离子二次电池的阴极活性材料。此化合物 LiFePO_4 具有高达 3.6 克/厘米^3 的体积密度, 且产生 3.4 V 的高电势, 其理论容量高达 170 mAh/克 。另一方面, LiFePO_4 中每个铁原子含有一个在初始状态下能够用电化学方法脱出的锂原子, 因此是一种有前途的阴极活性材料。因为作为一种廉价的和天然资源丰富的材料的 LiFePO_4 , 在它的组合物中含有铁, 所以它比 LiCoO_2 、 LiNiO_2 或 LiMn_2O_4 便宜。此外, LiFePO_4 的毒性低, 且对环境的影响不大。

然而, LiFePO_4 的电子电导率低, 所以如果它被用作阴极活性材料, 它增加电池的内阻。此外, 因为由于增加电池的内阻而增加电池电路闭合时的极化电势, 所以减小了电池容量。另一方面, 与常规的阴极材料相比, 因为 LiFePO_4 的真密度低, 所以如果使用 LiFePO_4 作为阴极活性材料, 降低了活性材料的充电率。也就是说, 降低了电池容量, 同时不能利用 LiFePO_4 所固有的优良的循环特性。

发明概要

因此, 本发明的目的是提供一种具有优良的电子电导率和充电比的阴极活性材料及其生产方法, 一种使用阴极活性材料且具有优良的电池容量和循环特性的非水电解质电池, 及其生产方法。

一方面, 本发明提供一种由具有通式 Li_xFePO_4 的化合物 (其中, $0 < x \leq 1.0$) 和碳质材料组成的阴极活性材料, 每单位重量的碳含量不小于 3 重量%, 且粉体密度不低于 2.2 g/cm^3 。

本发明的阴极活性材料是由具有通式 Li_xFePO_4 的化合物 (其中 $0 < x \leq 1.0$) 和碳质材料组成的。具体地, 大量的碳颗粒附着在 Li_xFePO_4 的表面上。所以, 阴极活性材料呈现出优良的电子电导率。此外, 因为每单位重量的碳含量规定为不小于 3 重量%, 粉体密度不低于 2.2 g/cm^3 , 所以阴极活性材料呈现出优良的填充比。

另一个方面, 本发明提供一种非水电解质电池, 其具有包含阴极活性材料的阴极、包含阳极活性材料的阳极和非水电解质, 阴极活性材料是由具有通式 Li_xFePO_4 的化合物 (其中, $0 < x \leq 1.0$) 和碳质材料组成, 每单位重量的碳含量

不小于3重量%，且粉体密度不低于 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 。

本发明的非水电解质电池由 Li_xFePO_4 (其中, $0 < x \leq 1.0$) 和碳质材料组成, 每单位重量的碳含量不小于3重量%, 且粉体密度不低于 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$, 其在电池容量和循环特性方面优越。

再一方面, 本发明提供一种制备阴极活性材料的方法, 该阴极活性材料由具有通式 Li_xFePO_4 的化合物 (其中, $0 < x \leq 1.0$) 和碳质材料组成, 每单位重量的碳含量不小于3重量%, 且粉体密度不低于 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$, 其中该方法包括: 混合多种用于合成由通式 Li_xFePO_4 表示的化合物的原料, 研磨和烧结所得到的混合物, 而且在混合、研磨和烧结过程中的任一时间加入碳质材料。

根据本发明, 用阴极活性材料的制备方法, 其中加入碳质材料, 可以制备在电子电导率方面优越的阴极活性材料。而且, 用本方法, 其中利用研磨, 可以无疑地获得粉体密度不小于 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 的阴极活性材料。

再一方面, 本发明提供一种制备非水电解质电池的方法, 该电池包括含有阴极活性材料的阴极、含有阳极活性材料的阳极和非水电解质, 该阴极活性材料由具有通式 Li_xFePO_4 的化合物 (其中, $0 < x \leq 1.0$) 和碳质材料组成, 每单位重量的碳含量不小于3重量%, 且粉体密度不低于 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$, 所述的方法包括: 混合多种用于合成由通式 Li_xFePO_4 表示的化合物的原料, 研磨和烧结所得到的混合物, 而且在混合、研磨和烧结过程中的任一时间加入碳质材料。

根据本发明, 用制备非水电解质电池的方法, 其中在制备阴极活性材料中加入碳质材料, 可以制备在电子电导率方面优越的非水电解质电池。而且, 用制备非水电解质电池的方法, 其中在制备阴极活性材料中使用研磨, 阴极活性材料的粉体密度可以确定为 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 或更高, 由此获得具有优良的容量密度和循环特性的非水电解质电池。

附图的简要说明

图1是说明本发明实施方案的非水电解质电池结构的纵向剖视图。

图2是说明碳质材料的拉曼光谱峰值的曲线图。

优选实施方案的描述

参考附图, 详细说明本发明的优选方案。

图1是说明本发明制造的非水电解质电池的图解结构。此非水电解质电池1包括阳极2、容纳该阳极2的阳极密封壳3、阴极4、容纳该阴极4的阴极

密封壳 5、设置在阴极 4 和阳极 2 之间的隔膜 6 以及绝缘密封填料 7。将非水电解溶液装入阳极密封壳 3 和阴极密封壳 5 中。

例如，阳极 2 是由作为阳极活性材料的金属锂箔形成。如果使用能够嵌入/脱出锂的材料作为阳极活性材料，那么在例如可以是镍箔的阳极集流器上形成一层阳极 2 的活性材料层。

能够嵌入/脱出锂的阳极活性材料可以是金属锂、锂合金、用锂掺杂的导电高分子材料、碳质材料或金属氧化物的层状化合物。

作为包含在阴极活性材料层中的粘结剂，可以使用常规用作阳极活性材料层的粘结剂的任何适合的已知树脂材料。

阳极密封壳 3 容纳阳极 2，同时作为非水电解质电池 1 的外部阳极。

在阴极集流器上形成一层含有阴极活性材料的阴极活性材料层作为阴极 4。对于此非水电解质电池 1 来说，使用的阴极活性材料是由橄榄石结构的 LiFePO_4 （用下面阐述的方法制造的，其中， $0 < x \leq 1.0$ ）和碳质材料组成的复合材料，以下被称为 LiFePO_4 碳复合材料。例如，使用铝箔作为阴极集流器。

应该注意到：作为阴极活性材料的橄榄石结构的 LiFePO_4 包括作为中心金属原子的铁，所以它价格比较低廉。而且，可以以可逆的方式通过电化学释放或吸收 LiFePO_4 中的锂。

在此非水电解质电池 1 中使用的作为阴极活性材料的 LiFePO_4 复合碳质材料是由 Li_xFePO_4 （其中， $0 < x \leq 1.0$ ）和碳质材料组成，每单位重量的碳含量不小于 3 重量%，且粉体密度不低于 2.2g/cm^3 。

此阴极活性材料是由 Li_xFePO_4 （其中 $0 < x \leq 1.0$ ）和碳质材料组成的 LiFePO_4 碳复合材料。具体地，阴极活性材料，即 LiFePO_4 复合碳质材料，由 LiFePO_4 颗粒组成，在 LiFePO_4 颗粒的表面上附着了大量的与 LiFePO_4 颗粒的粒径相比粒径极其小的碳颗粒。

也就是说，此阴极活性材料含有大量的附着到 LiFePO_4 颗粒表面上的碳颗粒。这增加了阴极活性材料的比表面积，改进了阴极活性材料的电子电导率。应该注意到：每单位重量的阴极活性材料的碳含量不小于 3 重量%。如果每单位重量的阴极活性材料的碳含量小于 3 重量%，那么附着到 LiFePO_4 颗粒表面上的碳颗粒的数量不大，因此在改进电子电导率方面不可能获得足够的效果。如果每单位重量的阴极活性材料的碳含量不小于 3 重量%，那么可以充分地利用

LiFePO₄所固有的容量。

作为包含在上述阴极活性材料中的碳质材料,按照拉曼光谱测定法A(D/G)测定,这种碳质材料在波数为1570到1590cm⁻¹时出现的衍射光与在波数为1350到1360cm⁻¹时出现的衍射光的强度面积比为不小于0.3。该强度面积比A(D/G)在这里定义为:按照示于图2的拉曼光谱法测量,在波数为1570到1590cm⁻¹时出现的G峰与在波数为1350到1360cm⁻¹时出现的D峰的无背景(background-free)的拉曼光谱强度面积比。“无背景”意思是不含有杂波(noise)部分。

如上所述,观察到Gr的拉曼光谱的两个大峰,即在波数为1570到1590cm⁻¹时出现的G峰和在波数为1350到1360cm⁻¹时出现的D峰。这些当中,D峰不是Gr峰固有的峰,而是当结构畸变和结构对称性降低时出现的拉曼失活的峰。因此,D峰是衡量Gr的畸变结构的尺度。众所周知:在D和Gr峰之间的强度面积比A(D/G)与晶体大小La(沿着Gr的a-轴测量的)的倒数呈线性关系。

例如,使用强大的粉碎机例如行星型球磨机粉碎进行非晶体化以破坏作为结晶碳材料的石墨的结构,结果增加了强度面积比A(D/G)。也就是说,通过控制粉碎机的运行时间可以容易地获得任何一种A(D/G)的碳质材料。

此阴极活性材料具有极小粒径的LiFePO₄。如果阴极活性材料的粒径较大,那么阴极活性材料的比表面积就降低。如果阴极活性材料的比表面积小,那么阴极活性材料中的相互接触面积就降低,结果降低了电子电导率,减小了放电量。

相反地,对于粉体密度设定为不小于2.2g/cm³的阴极活性材料来说,LiFePO₄的粒径设定为足够小的值以使粉体密度不小于2.2g/cm³。对于阴极活性材料来说,因为LiFePO₄的粒径设定为足够小的值以使粉体密度不小于2.2g/cm³,所以阴极活性材料的比表面积较大,因此阴极活性材料的相互接触面积较大,由此改进了阴极活性材料的电子电导率。

由于上述两个有价值的效果,阴极活性材料在电子电导率方面优越,由此获得具有优良电子电导率的阴极活性材料。

另一方面,对于LiFePO₄的粒径小的阴极活性材料来说,粉体密度变得较高,所以在形成电池的时候阴极活性材料的填充比(packing ratio)较高,由此提供具有LiFePO₄固有的优良循环特性和较大电池容量的电池。

在阴极活性材料层中所含的粘结剂可以是任何一种通常用作这种非水电解质电池的阴极活性材料层的适合的已知树脂材料。

阴极的密封壳5容纳阴极4, 并作为非水电解质电池1的外部阴极。

将阴极4与阳极2隔开的隔膜6可以由任何一种通常用作这种非水电解质电池隔膜的适合的已知材料形成。例如, 可以使用高分子薄膜, 例如聚丙烯薄膜。从锂离子导电性和能量密度之间的关系来看, 隔膜最好尽可能的薄。具体地说, 例如所希望的隔膜厚度为 $50\mu\text{m}$ 或以下。

绝缘密封垫7嵌入阳极密封壳3中并与之成为一体, 并用于防止装入阳极密封壳3和阴极密封壳5中的非水电解质泄漏。

可以使用将电解质溶解在非质子非水溶剂中获得的这种溶液作为非水电解液。

例如可以举例说明的非水溶剂有碳酸异丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸丁酯(butylene carbonate)、碳酸亚乙烯酯、 γ -丁内酯、sulforane、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、2-甲基四氢呋喃、3-甲基-1,3-二氧戊环、丙酸甲酯、乳酸甲酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯和碳酸二丙酯。特别是, 考虑到电压稳定性, 希望使用环状碳酸酯, 例如碳酸异丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸丁酯或碳酸亚乙烯酯, 或链状碳酸酯, 例如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯和碳酸二丙酯。可以单独或组合使用该非水溶剂。

作为溶解于非水溶剂中的电解质, 可以使用锂盐, 例如 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 或 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 。在这些当中, 理想的是 LiPF_6 和 LiBF_4 。

如上所述, 本发明的非水电解质电池1包括: 由上述阴极活性材料(即 LiFePO_4 , 其中, $0 < x \leq 1.0$, 具有橄榄石结构)和碳质材料组成的 LiFePO_4 复合碳质材料, 每单位面积的碳含量不小于3重量%, 且粉体密度不低于 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 。

因此, 该非水电解质电池1在阴极活性材料的填充比和电子电导率方面优越。因此, 对于该非水电解质电池1来说, 嵌入和脱出的锂离子顺利地产生以获得高的电池容量。而且, 可充分地利用 LiFePO_4 固有的循环特性以获得具有优良容量和循环特性的非水电解质电池。

对非水电解质电池1的形状或大小没有特别的限制, 其可以是圆柱形、正方形、硬币形或钮扣形, 或可以是随意的薄型或大型。而且, 本发明也可以应

用于一次电池和二次电池两者中。

在上述实施方案中，通过实施例说明使用非水电解质溶液的非水电解质电池 1。然而，本发明也可以应用于使用固体电解质作为非水电解质的非水电解质电池。可以使用高分子固体电解质，例如凝胶电解质，或无机固体电解质作为固体电解质，只要使用的材料具有锂离子的导电性就行。可以列举的无机固体电解质有氯化三锂和碘化锂。高分子固体电解质由电解质盐和用于溶解该电解质盐的高分子化合物组成。高分子化合物可以是醚的高分子材料，例如交联的或未交联的聚（环氧乙烷）、聚（甲基丙烯酸酯）酯基高分子化合物或丙烯酸酯基高分子化合物，其可以以共聚物单独使用或以混合物使用。在这种情况下，有多种高分子材料可以用作凝胶电解质的基体，条件是该基体吸收非水溶剂。使用的这些高分子材料可以是氟基高分子材料，例如聚（偏二氟乙烯）或聚（偏二氟乙烯-CO-六氟丙烯），醚的高分子化合物，例如交联的或不交联的聚（环氧乙烷），或聚（丙烯腈）。在这些当中，考虑到氧化还原稳定性，优选氟基高分子材料。

现在说明上述非水电解质电池 1 的生产方法。

首先，合成 LiFePO_4 碳复合材料，作为具有橄榄石结构的 LiFePO_4 和碳的复合材料，用作阴极活性材料。

在本实施方案中，如果合成 LiFePO_4 ，那么将 LiFePO_4 的原料以预定的比例混合来制备样品混合物。

作为合成 LiFePO_4 的典型原料，可以使用碳酸锂（ LiCO_3 ）、磷酸氢二铵（ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ）或醋酸亚铁（II）（ $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})$ ）。

此外，也可以使用磷酸锂（ Li_3PO_4 ）、磷酸铁（II）（ $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ ）或其氢化物（ $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）（其中，n 是水分子的数目）作为有效的原料。

也可以使用如上所述制备的用于 LiFePO_4 的原料的样品混合物作为用于合成的有效原料。

可以优选使用按照拉曼光谱测定法在 Gr 的拉曼光谱中在波数为 $1570 - 1590\text{cm}^{-1}$ 时出现的衍射线与在波数为 $1350 - 1360\text{cm}^{-1}$ 时出现的衍射线的强度面积比 $A(\text{D/G})$ 等于或大于 0.3 的那些材料作为碳质材料。应该注意到：该强度面积比 $A(\text{D/G})$ 定义为：按照拉曼光谱测定法测量，在波数为 $1570 - 1590\text{cm}^{-1}$ 时出现的 G 峰与在波数为 $1350 - 1360\text{cm}^{-1}$ 时出现的 D 峰的无背景

(background-free) 拉曼光谱的强度面积比。

可以优选使用这些材料, 例如无定形碳材料, 例如乙炔黑。另外, 也可以使用结晶的碳质材料。

例如, 通过加工如用粉磨机磨碎可以获得强度面积比 $A(D/G)$ 不小于 0.3 的碳质材料。通过控制磨碎的持续时间可以获得任何一种 $A(D/G)$ 值的碳质材料。

例如, 使用大功率的破碎机例如行星式球磨机磨碎以破坏作为结晶碳质材料的石墨的结构, 和由此非晶体化, 因此相应地增加了强度面积比 $A(D/G)$ 。通过控制破碎机的运行时间可以获得 $A(D/G)$ 为 0.3 或更高的任意比例的碳质材料。

加入碳质材料, 使在阴极活性材料中每单位重量的碳含量不小于 3 重量%。通过调整每单位重量的阴极活性材料的碳含量, 可以令人满意地呈现出 $LiFePO_4$ 所固有的容量和循环特性。

将预烧结的样品混合物与碳质材料混合, 然后进行研磨, 同时磨碎和混合。在本发明中, 研磨意思是用球磨机强力磨碎和混合。对于球磨机来说, 可以适宜地使用行星式球磨机、振动式球磨机或机械熔融 (mechano-fusion) 式磨机。

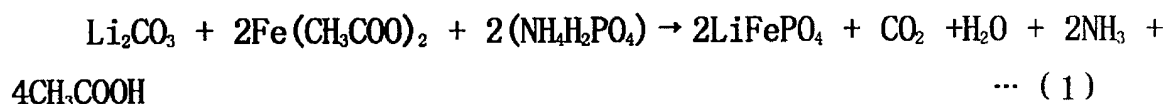
通过研磨可以使预烧结的样品混合物变成颗粒, 同时通过研磨也可以均匀地混合原料和碳质材料。因为这增加了预烧结样品混合物的接触点数目, 所以在随后的烧结过程中可以迅速地进行合成反应。

通过研磨, 预烧结样品混合物可以磨碎到极小的尺寸, 所以后烧结的阴极活性材料的粉体密度可以为 $2.2g/cm^3$ 或更高。由于阴极活性材料的后烧结粉体密度为 $2.2g/cm^3$ 或更高, 所以阴极活性材料的比表面积可以更高, 因此阴极活性材料的相互接触面积可以较大, 以改进阴极活性材料的电子电导率。因此, 通过研磨预烧结的样品混合物, 可以制备具有优良电池容量的阴极活性材料。

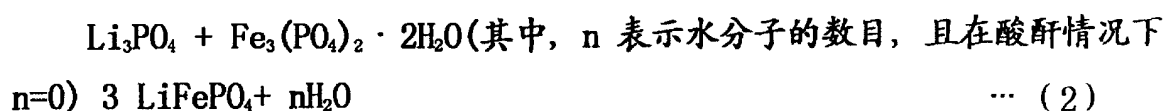
而且, 通过设定粉体密度到 $2.2g/cm^3$ 或更高, 阴极活性材料的粉体密度可以更高。这提高了在构成的电池中阴极活性材料的填充比和阴极活性材料的充电比 (charging ratio)。此外, 可以充分地体现 $LiFePO_4$ 固有的优良循环特性, 所以可以制备具有大容量和优良循环特性的非水电解质电池。

在惰性气体气氛例如氮气或氩气中, 或在还原性气氛中例如氢气或一氧化

碳中，烧结由此研磨的预烧结样品混合物，以合成 LiFePO_4 复合碳质材料。如果使用碳酸锂(Li_2CO_3)、磷酸氢二铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)和醋酸亚铁(II)($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})$)作为合成 LiFePO_4 的原料，那么在烧结过程中 LiFePO_4 的合成反应由下列化学式(1)表示：



如果使用磷酸锂(Li_3PO_4)和磷酸铁(II)($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$)或氢化物($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)(其中，n表示水分子的数目)作为合成 LiFePO_4 的原料，那么在烧结过程中 LiFePO_4 的合成反应由下列化学式(2)表示：



应该注意到：在上述烧结过程中烧结温度优选为 400°C – 900°C 。通过在上述温度范围内进行烧结，与通过常规生产方法获得的 LiFePO_4 情况相比，可以改进放电容量。当烧结温度低于 400°C 时，不能充分地进行化学反应或结晶，因此由于存在含 Fe^{3+} 的相例如三价铁化合物杂质，而不能获得均匀的 LiFePO_4 。相反地，如果烧结温度超过 900°C ，势必进行过度结晶，结果是 LiFePO_4 颗粒粗或不能抑制杂质的沉淀，因此不能获得足够的放电容量。

虽然在研磨样品混合物之前加入碳质材料，但是也可以在烧结之后加入碳质材料。在这种情况下，烧结合成的产品不是 LiFePO_4 复合碳质材料，而是 LiFePO_4 。将碳质材料加入到 LiFePO_4 中制备 LiFePO_4 复合碳质材料。在这种情况下， LiFePO_4 与碳质材料一起加入，然后再研磨，因此加入的碳质材料可以被磨成颗粒，所以碳质材料可以更容易地附着在 LiFePO_4 的表面上。而且， LiFePO_4 可以充分地 与碳质材料混合，使磨碎的碳质材料均匀地附着到 LiFePO_4 的表面上。结果是：如果在研磨之前加入碳质材料，那么可以获得与在研磨之前加入碳质材料获得的产品相似的产品，即 LiFePO_4 复合碳质材料，以达到同样的结果。

例如，通过下列方法可以制备使用这样制备的 LiFePO_4 复合碳质材料的非水电解质电池 1：

至于阳极 2，将阳极活性材料和粘结剂分散在溶剂中制备料浆状阳极混合

物,然后均匀地涂覆在集流器上,干燥以制备一层阳极活性材料,制成阳极 2。可以使用任何适合的已知粘结剂作为阳极混合物的粘结剂。此外,可以将任何适合的已知粘结剂加入到阳极混合物中。而且,可以直接使用随后证明是阳极活性材料的金属锂作为阳极 2。

至于阴极 4,将 LiFePO_4 复合碳质材料(证明是阴极活性材料)和粘结剂分散在溶剂中制备料浆状阴极混合物,然后均匀地涂覆在集流器上并干燥以制备一层阴极活性材料,制成阳极 2。可以使用任何适合的已知粘结剂作为阴极混合物的粘结剂。此外,可以将任何适合的已知粘结剂加入到阴极混合物中。

将电解质盐溶解在非水溶剂中制备非水电解质溶液。

把阳极 2 放在阳极密封壳 3 中,同时把阴极 4 放在阴极密封壳 5 中,并在阳极 2 和阴极 4 之间设置由多孔的聚丙烯薄膜形成的隔膜 6。将非水电解溶液装入阳极密封壳 3 和阴极密封壳 5 中,然后在两个密封壳 3,5 之间填入绝缘密封填料 7 使它们共同用于防漏,由此固定在一起,制成非水电解质电池 1。

实施例

下面参考几个实施例说明本发明。为了检验本发明的效果,合成 LiFePO_4 复合碳质材料,并使用这样制备的 LiFePO_4 复合碳质材料作为该阴极活性材料,制备电池以评估它的特性。

实施例 1

首先,制备 LiFePO_4 复合碳质材料。

为了合成 LiFePO_4 复合碳质材料,将磷酸锂 Li_3PO_4 和磷酸铁(II)八水合物($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)混合使锂与铁元素比值为 1:1。将数量占整个烧制产品的 3 重量%的乙炔黑粉末作为无定形碳材料加入到所得到的体系中,制备样品混合物。然后将此样品混合物装入氧化铝容器中,并使用行星式球磨机研磨。至于行星式球磨机,使用 ITO SEISAKUSHO 股份有限公司制造的试验“LA- PO_4 ”的行星旋转球形磨。

在行星式球磨机中进行研磨时,以样品混合物与氧化铝球重量比为 1:2 将样品混合物和直径为 10mm 的氧化铝质磨球装入直径为 100mm 的氧化铝罐(pot)中。在下列条件下进行研磨:

行星式球磨机的条件:

总齿轮的旋转半径: 200mm

总齿轮的转数: 250 转/分

本身的转数: 250 转/分

运行时间: 10 小时.

将由此研磨的样品混合物装入陶瓷坩埚中, 在电炉中于氮气氛中在 600℃ 的温度下烧结 5 个小时, 制备 LiFePO_4 复合碳质材料.

使用如上所述获得的 LiFePO_4 复合碳质材料作为阴极活性材料, 制备电池.

将 95 重量份作为阴极活性材料的干燥 LiFePO_4 复合碳质材料和 5 重量份作为粘结剂的聚(偏氟乙烯)(氟树脂粉末)混合在一起, 并在施加的压力下模塑, 制备直径为 15.5mm 且厚度为 0.1mm 的圆片状阴极.

将金属锂箔冲压成基本上与阴极相同的形状以制备阳极.

将 LiPF_6 以 1 摩尔/升的浓度溶解在相等体积的碳酸异丙酯和碳酸二甲酯的溶剂混合物中制备非水电解溶液.

把这样制备的阴极放在阴极密封壳中, 同时把阳极放在阳极密封壳中, 并在阴极和负极之间设置隔膜. 将非水电解溶液装入阴极密封壳和阳极密封壳中, 然后填隙这些密封壳, 并固定在一起, 制备直径为 20.0mm 且厚度为 1.6mm 的 2016 型硬币式试验电池.

实施例 2

除将乙炔黑粉末的加入量调整到占整个烧制产品的 5 重量%之外, 用和实施例 1 一样的方法制备硬币式试验电池.

实施例 3

除将乙炔黑粉末的加入量调整到占整个烧制产品的 7.5 重量%之外, 用和实施例 1 一样的方法制备硬币式试验电池.

实施例 4

除将乙炔黑粉末的加入量调整到占整个烧制产品的 10 重量%之外, 用和实施例 1 一样的方法制备硬币式试验电池.

实施例 5

除将乙炔黑粉末的加入量调整到占整个烧制产品的 20 重量%之外, 用和实施例 1 一样的方法制备硬币式试验电池.

实施例 6

除按照如下方法制备 LiFePO_4 复合碳质材料之外，用和实施例 1 一样的方法制备硬币式试验电池：

为了合成 LiFePO_4 复合碳质材料，将磷酸锂 Li_3PO_4 和磷酸铁（II）八水合物 $(\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O})$ 混合使锂与铁元素比值为 1:1。将所得到的产品装入陶瓷坩埚中，在保持在氮气-氢气气氛中的电炉中于 600°C 的温度下烧结 5 个小时，制备磷酸锂铁氧化物（lithium iron phosphate oxide）。

将数量对应于 3 重量%（基于总重量）的乙炔黑粉末作为无定形碳材料加入到磷酸锂铁氧化物中，制备样品混合物。

然后将此样品混合物装入氧化铝容器中，并使用行星式球磨机研磨，以制备 LiFePO_4 复合碳质材料。作为行星式球磨机，使用 ITO SEISAKUSHO 股份有限公司制造的试验“LA- PO_4 ”的行星旋转球形磨。

在行星式球磨机中进行研磨时，以样品混合物与氧化铝球重量比为 1:2 将样品混合物和直径为 10mm 的氧化铝质磨球装入直径为 100mm 的氧化铝罐（pot）中。在下列条件下进行研磨：

行星式球磨机的条件：

总齿轮的旋转半径：200mm

总齿轮的转数：250 转/分

本身的转数：250 转/分

运行时间：10 小时。

实施例 7

除将乙炔黑粉末的加入量调整到占整个烧制产品的 5 重量%之外，用和实施例 9 一样的方法制备硬币式试验电池。

实施例 8

在制备样品混合物时，除将乙炔黑粉末的加入量调整到占整个烧制产品的 7.5 重量%之外，用和实施例 9 一样的方法制备硬币式试验电池。

实施例 9

在制备样品混合物时，除将乙炔黑粉末的加入量调整到占整个烧制产品的 10 重量%之外，用和实施例 9 一样的方法制备硬币式试验电池。

实施例 10

在制备样品混合物时，除将乙炔黑粉末的加入量调整到占整个烧制产品

的 20 重量%之外, 用和实施例 9 一样的方法制备硬币式试验电池。

对比例 1

除了不用行星式球磨机进行研磨外, 用和实施例 3 一样的方法制备硬币式试验电池。

对比例 2

在制备样品混合物时, 除了加入 10 重量%作为结晶碳材料的石墨代替乙炔黑粉末之外, 用和实施例 4 一样的方法制备硬币式试验电池。

对比例 3

在制备样品混合物时, 除了不加乙炔黑粉末之外, 用和实施例 1 一样的方法制备硬币式试验电池。

对比例 4

除将乙炔黑粉末的加入量调整到占整个烧制产品的 1 重量%之外, 用和实施例 1 一样的方法制备硬币式试验电池。

对比例 5

在制备样品混合物时, 除将乙炔黑粉末的加入量调整到占整个烧制产品的 2 重量%之外, 用和实施例 1 一样的方法制备硬币式试验电池。

对比例 6

除将乙炔黑粉末的加入量调整到占整个烧制产品的 30 重量%之外, 用和实施例 1 一样的方法制备硬币式试验电池。

对比例 7

在制备样品混合物时, 除将乙炔黑粉末的加入量调整到占整个烧制产品的 1 重量%之外, 用和实施例 6 一样的方法制备硬币式试验电池。

对比例 8

除将乙炔黑粉末的加入量调整到占整个烧制产品的 2 重量%之外, 用和实施例 6 一样的方法制备硬币式试验电池。

对比例 9

在制备样品混合物时, 除将乙炔黑粉末的加入量调整到占整个烧制产品的 30 重量%之外, 用和实施例 6 一样的方法制备硬币式试验电池。

通过测定初始放电容量密度和初始容量密度, 对如上所述制备的硬币式试验电池进行充电/放电试验。此外, 测量用作每个试验电池的阴极活性材料的

LiFePO₄复合碳质材料粉末的粉体密度。

充电/放电试验

用恒电流对每个试验电池充电。当电池电压达到 4.2V 时，恒流充电切换到恒压充电，且保持 4.2V 电压继续充电。然后使每个试验电池放电。当电流下降到 0.01 毫安/厘米² 或以下时，结束充电。然后使每个电池放电，并当电池电压降低到 2.0V 时结束放电。充电和放电两者都是在室温（25℃）下进行的，此时电流密度为 0.1 毫安/厘米²。

初始放电容量密度表示每单位重量 LiFePO₄ 复合碳质材料的初始放电容量。初始容量密度表示产品粉体密度和初始放电容量密度。

粉体密度的测量

称出 500 毫克 LiFePO₄ 复合碳质材料粉末用作每个试验电池的阴极活性材料，并使用直径为 15.5mm 的不锈钢模具以 2 吨/cm² 的压力重复加压两次使其模塑成圆片。测量该圆片的厚度，并由该圆片的重量（500mg）、厚度和直径（15.5mm）计算粉体密度。

表 1 表示了按照上述方式得到的粉体密度、初始放电容量密度、初始容量密度、电池评定和碳含量。至于电池评定，初始容量不低于 350mAh/cm³ 的电池标记为 ○，而初始容量低于 350mAh/cm³ 的电池标记为 ×。应该注意：350mAh/cm³ 表示作为理想的电池特性测量的初始容量密度。

表 1

	碳含量 (%)	粉体密度 (g/cm ³)	初始容量密度 (mAh/cm ³)	初始容积 容量密度	电池评定
实施例 1	3	2.41	147	354	○
实施例 2	5	2.38	155	369	○
实施例 3	7.5	2.35	160	376	○
实施例 4	10	2.31	161	372	○
实施例 5	20	2.23	161	359	○
实施例 6	3	2.41	146	352	○
实施例 7	5	2.38	154	367	○
实施例 8	7.5	2.36	159	375	○
实施例 9	10	2.3	160	368	○
实施例 10	20	2.22	160	355	○
对比例 1	10	2.15	125	269	×

对比例 2	10.0(石墨)	2.34	132	309	×
对比例 3	0	2.46	0	0	×
对比例 4	1	2.45	8	20	×
对比例 5	2	2.43	88	214	×
对比例 6	30	2.11	160	338	×
对比例 7	1	2.46	12	30	×
对比例 8	2	2.44	95	232	×
对比例 9	30	2.12	159	337	×

在实施例 1~5 和 6~10 当中,对具有相同碳含量值的那些实施例,即实施例 1-6、实施例 2-7、实施例 3-8、实施例 4-9 和实施例 5-10 的粉体密度、初始放电容量密度和初始容量密度进行比较。结果表明基本上等值,即没有觉察到差别。

现在已经看到:在实施例 1~5 和 6~10 之间方法的差别,即在烧结过程的前后是否加入乙炔黑作为无定形碳材料的步骤和在制备 LiFePO_4 复合碳质材料中是否进行研磨步骤的差别,都不会产生粉体密度、初始放电容量密度或初始容量密度的差别。

因为乙炔黑的真密度比 LiFePO_4 的低,所以乙炔黑的加入量与粉体密度成反比,如表 1 所示。

另一方面,初始放电容量密度增加,直到乙炔黑的加入量达到 7.5 重量%,此后,尽管增加乙炔黑的加入量,初始放电容量也基本上保持恒定在 160mAh/g。这大概是因为用加入量不小于 7.5 重量%的乙炔黑已经达到实现 LiFePO_4 固有的容量所需的足够电导率。由于这个缘故,即使是相同的放电量,粉体密度也逐渐地减小,所以乙炔黑的加入量不小于 7.5 重量%,体积密度逐渐地减小。

在对比例 1 中,其中省略了粉碎过程,粉体密度较低,大概是因为缺乏粉碎过程,粉末的磨碎和加压不够,粉末具有粗粒度。在对比例 1 中,初始放电容量密度和初始容量密度两者都具有较低的值。这大概可归因于下列事实:因为粉体密度低,即粉末的粒径粗,在 LiFePO_4 和作为导电材料的乙炔黑之间的接触不够,其结果没有达到 LiFePO_4 复合碳质材料的足够的电子电导率。

在对比例 2 中,其中使用了作为结晶碳材料的石墨,初始放电容量密度和

初始容量密度两者都不足，可能是由于每单位重量的作为结晶碳材料的石墨的电子电导率比作为无定形碳材料的乙炔黑的电子电导率差，而且由于石墨的比表面积小于乙炔黑的比表面积而增加了极化作用。

在对比例 3 中，其中没有加入乙炔黑，不会发生电池的充电/放电，表明不能起电池作用。

在对比例 4 和 5 中，其中乙炔黑的加入量分别为 1 和 2 重量%，粉体密度具有令人满意的值，然而，初始放电容量密度具有较低的值。这大概可归因于下列事实：由于作为导电材料的乙炔黑的加入量较小，不可能形成足够的电导率以产生为 LiFePO_4 所固有的容量。而且，因为初始放电容量低，初始容量密度具有较低的值，所以电池的全面评定不是最好的。

在对比例 6 中，其中乙炔黑的加入量为 30 重量%，粉体密度具有最佳值，然而初始放电容量密度不足，因此电池的全面评定不是最好的。

在对比例 7 和 8 中，其中乙炔黑的加入量分别为 1 和 2 重量%，粉体密度具有令人满意的值，然而，初始放电容量密度具有较低的值。这大概可归因于下列事实：由于作为导电材料的乙炔黑的加入量较小，不可能形成足够的电导率以产生为 LiFePO_4 所固有的容量。而且，因为初始放电容量低，初始容量密度具有较低的值，所以电池的全面评定不是最好的。

在对比例 9 中，其中乙炔黑的加入量为 30 重量%，粉体密度具有最佳值，然而初始放电容量密度不足，因此电池的全面评定不是最好的。

如上所述，可以说通过将复合碳质材料的碳含量和粉体密度分别调整到 3 重量%或更高的和 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ ，可以制备大容量的非水电解质电池。

实施例 11

除了使用石墨基阳极作为阳极之外，用和实施例 1 一样的方法制备硬币式试验电池。

同时，在制备石墨基阳极时，将 90 重量份作为阳极活性材料的石墨和 10 重量份作为粘结剂的聚（偏氟乙烯）（氟树脂粉末）混合在一起，并均匀地混合到 N-甲基吡咯烷酮溶剂中形成料浆。然后将此料浆涂覆在厚度为 $15\mu\text{m}$ 的铜箔上，加热干燥，加压和冲压成与阴极基本相同的形状，制备石墨基阳极。

在这样制备的实施例 4 和 11 的硬币式试验电池中，测定充电/放电循环特性。

充电/放电循环特性的测试

通过容量维持比例按照重复的充电/放电操作测定充电/放电循环特性。

对每个试验电池进行恒流充电。当电池电压达到 4.2V 时，将恒流充电切换到恒压充电，且在电压保持为 4.2V 时继续充电。然后使每个试验电池放电。当电流下降到 0.01 mAh/cm² 或以下时，结束充电。然后使每个电池放电，并当电池电压降低到 2.0V 时结束放电。

上述过程作为一个周期，重复上述过程 50 次，得到最初的放电容量和第五十次循环的放电容量。得到了在第 100 次循环(C2)的放电容量与最初循环(C1)的放电容量的比例，或 $((C2/C1) \times 100)$ ，把此比例作为放电容量维持比例(%)。同时，在室温(25℃)下电流密度为 0.1 mA/cm² 时进行充放电。结果示于表 2 中：

表 2

	在 50 次循环之后容量维持比例 (%)
实施例 4	98.5
实施例 11	99.1

从表 2 中看到：使用石墨基碳作为阳极活性材料的实施例 11 具有的充电/放电循环特性等于或高于使用金属锂作为阳极的实施例 4 的充电/放电循环特性。由此可以说：使用 LiFePO₄ 复合碳质材料作为阴极活性材料的硬币式试验电池呈现出优良的充电/放电特性，而与阳极材料的类型无关。

其次，在制备 LiFePO₄ 复合碳质材料时，在加入不同值的拉曼光谱强度面积比 A(D/G) 的碳质材料代替乙炔黑的情况下进行评定。应该注意到：该强度面积比 A(D/G) 定义为：按照拉曼光谱测定法测量，在波数为 1570 - 1590cm⁻¹ 时出现的 G 峰与在波数为 1350 - 1360cm⁻¹ 时出现的 D 峰的无背景拉曼光谱的强度面积比。同时，在实施例 3 中使用的拉曼光谱强度面积比 A(D/G) 是 1.65。

32.

测量的条件

仪器：由 RENISHAW 和 NIPPON DENSHI 股份有限公司制造的 JRS-SYS1000 (D)

光源：Ar⁺激光（波长为 514.5 纳米）

光源输出：2.5mW

在样品上的输出: 0.33mW

激光束直径: 21 μm

样品条件: 室温, 在大气中

用于测量的波长: $1000\text{cm}^{-1} - 1800\text{cm}^{-1}$

实施例 12

在制备样品混合物时, 除了加入强度面积比 A(D/G) 为 1.56 的碳质材料代替乙炔黑, 以便碳质材料占整个烧制材料的 7.5 重量%之外, 用和实施例 3 一样的方法制备硬币式试验电池。

实施例 13

在制备样品混合物时, 除了加入强度面积比 A(D/G) 为 1.18 的碳质材料代替乙炔黑, 以致碳质材料占整个烧制材料的 7.5 重量%之外, 用和实施例 3 一样的方法制备硬币式试验电池。

实施例 14

在制备样品混合物时, 除了加入强度面积比 A(D/G) 为 0.94 的碳质材料代替乙炔黑, 以致碳质材料占整个烧制材料的 7.5 重量%之外, 用和实施例 3 一样的方法制备硬币式试验电池。

实施例 15

在制备样品混合物时, 除了加入强度面积比 A(D/G) 为 0.51 的碳质材料代替乙炔黑, 以致碳质材料占整个烧制材料的 7.5 重量%之外, 用和实施例 3 一样的方法制备硬币式试验电池。

实施例 16

在制备样品混合物时, 除了加入强度面积比 A(D/G) 为 0.30 的碳质材料代替乙炔黑, 以致碳质材料占整个烧制材料的 7.5 重量%之外, 用和实施例 3 一样的方法制备硬币式试验电池。

对比例 10

在制备样品混合物时, 除了加入强度面积比 A(D/G) 为 0.26 的碳质材料代替乙炔黑, 以致碳质材料占整个烧制材料的 7.5 重量%之外, 用和实施例 3 一样的方法制备硬币式试验电池。

对比例 11

在制备样品混合物时, 除了加入强度面积比 A(D/G) 为 0.21 的碳质材料代

替乙炔黑，以致碳质材料占整个烧制材料的 7.5 重量%之外，用和实施例 3 一样的方法制备硬币式试验电池。

对如上所述实施例 3、实施例 12~16 和对比例 10、11 制备的硬币式试验电池进行上述充电/放电试验，以测定初始放电容量密度。结果示于表 3 中，其中初始放电容量密度为 100mAh/g 或更高的电池和放电容量密度小于 100mAh/g 的电池分别标记为○和×。应该注意：100mAh/g 表示电池特性理想的初始容量密度。

表 3

	A(D/G)	初始放电容量(mAh/g)	电池评定
实施例 3	1.65	160	○
实施例 12	1.56	160	○
实施例 13	1.18	160	○
实施例 14	0.94	158	○
实施例 15	0.51	135	○
实施例 16	0.3	106	○
对比例 10	0.26	67	×
对比例 11	0.21	21	×

从表 3 中可以看出：实施例 3 和实施例 12~16，初始放电容量密度不小于 100，证明是作为电池的理想性能。相反地，由于初始放电容量密度值较低，对比例 10 和 11 实际上不合作电池。从这些数据中，可以说：通过在制备样品混合物中在制备 LiFePO_4 复合碳质材料中加入拉曼光谱强度面积比 A(D/G) 不小于 0.3 的碳质材料，可以制备作为电池特性的初始放电容量密度理想的阴极活性材料和电池。

其次，在制备 LiFePO_4 复合碳质材料时改变烧成温度的情况下对电池特性进行评定。

对比例 12

除了在制备 LiFePO_4 复合碳质材料时将烧成温度调整到 300℃ 之外，用和实施例 3 一样的方法制备硬币式试验电池。

实施例 17

除了在制备 LiFePO_4 复合碳质材料时将烧成温度调整到 400℃ 之外，用和实施例 3 一样的方法制备硬币式试验电池。

实施例 18

除了在制备 LiFePO_4 复合碳质材料时将烧成温度调整到 500°C 之外, 用和实施例 3 一样的方法制备硬币式试验电池。

实施例 19

除了在制备 LiFePO_4 复合碳质材料时将烧成温度调整到 700°C 之外, 用和实施例 3 一样的方法制备硬币式试验电池。

实施例 20

除了在制备 LiFePO_4 复合碳质材料时将烧成温度调整到 800°C 之外, 用和实施例 3 一样的方法制备硬币式试验电池。

实施例 21

除了在制备 LiFePO_4 复合碳质材料时将烧成温度调整到 900°C 之外, 用和实施例 3 一样的方法制备硬币式试验电池。

对比例 13

除了在制备 LiFePO_4 复合碳质材料时将烧成温度调整到 1000°C 之外, 用和实施例 3 一样的方法制备硬币式试验电池。

对上述实施例 3、实施例 17~21、和对比例 12 和 13 制备的硬币式试验电池进行上述充电/放电试验, 以测定初始放电容量密度。结果示于表 4 中。就此表 4 中的电池评定来说, 初始容量不低于 $100\text{mAh}/\text{cm}^3$ 的电池标记为 $\circ$, 而初始容量低于 $100\text{mAh}/\text{cm}^3$ 的电池标记为 $\times$ 。应该注意: $350\text{mAh}/\text{cm}^3$ 表示作为理想的电池特性测量的初始容量密度。

表 4

	烧成温度	初始放电容量(mAh/g)	电池评定
实施例 3	600°C	160	$\circ$
对比例 12	300°C	91	$\times$
对比例 17	400°C	129	$\circ$
实施例 18	500°C	155	$\circ$
实施例 19	700°C	159	$\circ$
实施例 20	800°C	150	$\circ$
实施例 21	900°C	124	$\circ$
对比例 13	1000°C	88	$\times$

从表 4 中知道：实施例 3 和 17~21 的电池的初始放电容量密度为 100，因此呈现出作为电池的所需特性。相反地，对比例 12 和 13 的电池的初始放电容量密度较低，且实际上不合作电池。从这些数据中，可以说：在制备 LiFePO_4 复合碳质材料时将烧成温度调整到 400°C – 900°C ，可以制备具有作为电池的满意的初始放电容量密度值的电池。

实施例 22

就凝胶电解质来说，将含 6.9 重量%比例的六氟丙烯共聚的聚偏二氟乙烯、非水电解溶液和碳酸二甲酯混合在一起，搅拌和溶解，以制备溶胶状的电解溶液。将 LiPF_6 溶解在体积比为 6:4 的碳酸乙酯 (EC) 和碳酸丙烯酯 (PC) 的混合溶剂中制备比例为 0.85 摩尔/千克的非水电解溶液。将 0.5 重量%的碳酸亚乙酯 (VC) 加入到所得到的溶液中形成凝胶电解质。

为了制备阴极，将 95 重量份的实施例 3 中制备的 LiFePO_4 复合碳质材料和 5 重量份的作为粘结剂的聚(偏氟乙烯)(氟树脂粉末)混合在一起，并与 N-甲基吡咯烷酮混合形成料浆。将此料浆涂覆在 $20\mu\text{m}$ 厚度的铝箔上，加热干燥，并加压形成阴极涂膜。然后，在阴极涂膜的表面上涂覆凝胶电解质溶液，并干燥除去溶剂。根据阴极的电池直径将所得到的产品冲压成直径为 15mm 的圆形形状。

为了制备阳极，将 10 重量%的作为粘结剂的氟树脂粉末与石墨粉混合，并与 N-甲基吡咯烷酮混合形成料浆，然后涂覆在铜箔上，并加热干燥。将所得到的产品加压并冲压成直径为 16.5mm 的圆形电池以形成阳极。

将 LiPF_6 以 1 摩尔/升的浓度溶解在相等体积的碳酸丙烯酯和碳酸二甲酯的溶剂混合物中制备非水电解溶液。

把这样制备的阴极放在阴极密封壳中，同时把阳极放在阳极密封壳中，并在阴极和阳极之间设置隔膜。将非水电解溶液装入阴极密封壳和阳极密封壳中，然后填隙这些密封壳，并固定在一起，制备直径为 20.0mm 且厚度为 1.6mm 的 2016 型硬币式试验电池。

对上述实施例 22 制备的锂聚合物电池进行充电/放电试验以检查循环性能，得到放电容量密度和放电容量维持比率(%)。重复充电/放电 30 次，得到 30 次循环之后的放电容量维持比例。结果示于表 5 中。

表 5

	初始放电容量 (mAh/g)	容量维持比例(%)
实施例 22	158 m	95.8

从表 5 中可以看到：初始放电容量密度和 30 次循环之后的容量维持比例两者具有令人满意的值。从这些数据中可以看出：即使在使用凝胶电解质作为非水溶剂代替非水电解溶液的情况下，本发明的阴极活性材料也表现出有价值的效果，例如改进的放电容量和循环特性。

总之，本发明的阴极活性材料由具有通式 Li_xFePO_4 的化合物（其中， $0 < x \leq 1.0$ ）和碳质材料组成，每单位重量的碳含量不小于 3 重量%，且粉体密度不低于 2.2g/cm^3 。

因此，本发明的阴极活性材料表现出优良的电子电导率。而且，因为每单位重量的碳含量设定为不小于 3 重量%，同时粉体密度不低于 2.2g/cm^3 ，所以阴极活性材料呈现出优良的电子电导率和填充比。

本发明的非水电解质电池具有包含阴极活性材料的阴极、包含阳极活性材料的阳极和非水电解质，阴极活性材料是由具有通式 Li_xFePO_4 的化合物（其中， $0 < x \leq 1.0$ ）和碳质材料组成，每单位重量的碳含量不小于 3 重量%，且粉体密度不低于 2.2g/cm^3 。

即，本发明的非水电解质电池由 Li_xFePO_4 （其中， $0 < x \leq 1.0$ ）和碳质材料组成，每单位重量的碳含量不小于 3 重量%，在电池容量和循环特性方面优越。

一种制备阴极活性材料的方法，该阴极活性材料由具有通式 Li_xFePO_4 的化合物（其中， $0 < x \leq 1.0$ ）和碳质材料组成，每单位重量的碳含量不小于 3 重量%，且粉体密度不低于 2.2g/cm^3 ，按照本发明，该方法包括：混合多种用于合成由通式 Li_xFePO_4 表示的化合物的原料，研磨和烧结所得到的混合物，而且在混合、研磨和烧结过程中的任一时刻加入碳质材料。

在本发明制备阴极活性材料的方法中，其中加入碳质材料，和使用研磨，可以制备在电子电导率方面优越的和粉体密度为 2.2g/cm^3 或更高的阴极活性材料。

一种制备非水电解质电池的方法，该电池包括含有阴极活性材料的阴极、含有阳极活性材料的阳极和非水电解质，该阴极活性材料由具有通式 Li_xFePO_4 的化合物（其中， $0 < x \leq 1.0$ ）和碳质材料组成，每单位重量的碳含量不小于 3

重量%，且粉体密度不低于 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ ，按照本发明，该方法包括：混合多种用于合成由通式 Li_xFePO_4 表示的化合物的原料，研磨和烧结所得到的混合物，而且在混合、研磨和烧结过程中的任一时刻加入碳质材料。

在本发明制备阴极活性材料的方法中，其中在制备阴极活性材料时加入碳质材料，并进行研磨，可以制备具有优良电子电导率和高填充比的阴极活性材料，以及具有高电池容量和优良循环特性的非水电解质电池。

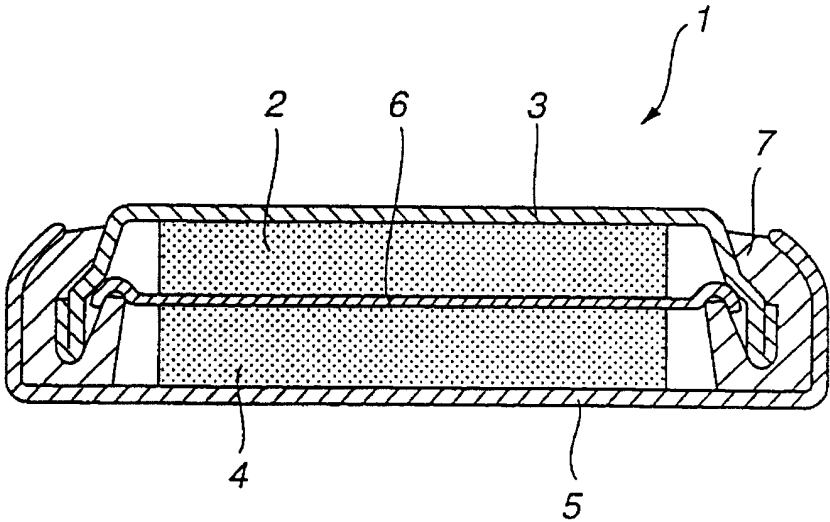


图 1

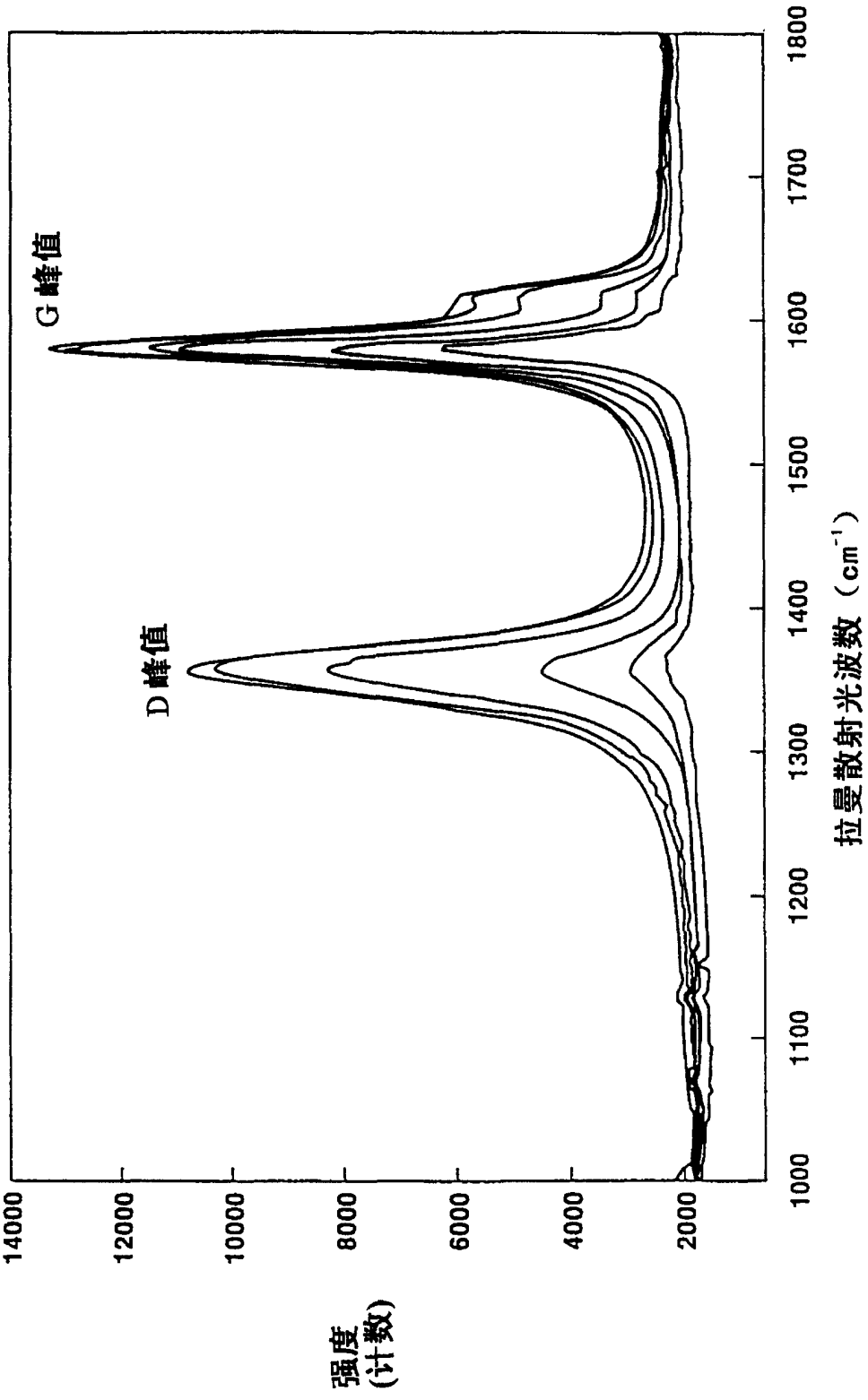


图 2