

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01814825.5

[51] Int. Cl.

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 10/40 (2006.01)

H01M 4/66 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 10 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1280930C

[22] 申请日 2001.8.31 [21] 申请号 01814825.5

[30] 优先权

[32] 2000.9.1 [33] JP [31] 265900/00

[32] 2001.8.24 [33] JP [31] 254261/01

[32] 2000.9.1 [33] JP [31] 265901/00

[32] 2000.12.28 [33] JP [31] 401501/00

[86] 国际申请 PCT/JP2001/007519 2001.8.31

[87] 国际公布 WO2002/021616 日 2002.3.4

[85] 进入国家阶段日期 2003.2.28

[71] 专利权人 三洋电机株式会社

地址 日本国大阪府

[72] 发明人 福井厚史 桥本卓哉 樟本靖幸

中村宏 藤本正久 藤谷伸

审查员 武绪丽

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 沙永生

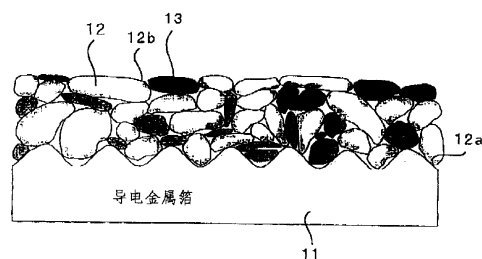
权利要求书 3 页 说明书 24 页 附图 3 页

[54] 发明名称

再充电式锂电池的负电极及其制造方法

[57] 摘要

本发明涉及锂电池的负电极，其特征在于，它通过以下方法制成：提供作为集电器的表面粗糙度在 0.2 微米以上的导电金属箔和含有硅和/或硅合金的活性材料颗粒与导电金属粉末的混合物，烧结所述集电器表面的所述混合物：还涉及包含该负电极的再充电式锂电池。



1. 一种再充电式锂电池的负电极，它包括：
由表面粗糙度 Ra 在 0.2 微米或以上的导电金属箔制得的集电器；
在所述集电器表面上的一层包括活性材料颗粒和粘结剂的层，所述活性材料颗粒含有选自硅、硅合金、锗、锡、铅、锌、镁、钠、铝、镓或铟的材料；
在所述导电金属箔中的金属组分扩散入所述的活性材料颗粒中。
2. 如权利要求 1 所述的再充电式锂电池的负电极，其特征在于在所述集电器表面上的包括活性材料颗粒与粘结剂的层中还包括导电金属粉末，所述导电金属粉末中的金属组分扩散入所述的活性材料颗粒中。
3. 如权利要求 2 所述的再充电式锂电池的负电极，其特征在于所述的导电金属粉末含有铜或铜合金。
4. 如权利要求 1~3 中任何一项所述的再充电式锂电池的负电极，其特征在于所述的导电金属箔包括铜箔、铜合金箔、有铜表面层的金属箔、或有铜合金表面层的金属箔。
5. 如权利要求 4 所述的再充电式锂电池的负电极，其特征在于所述的导电金属箔包括电解铜箔、电解铜合金箔、有电解铜表面的金属箔、或有电解铜合金表面的金属箔。
6. 如权利要求 1-3 中任何一项所述的再充电式锂电池的负电极，其特征在于所述扩散入活性材料颗粒中的金属组分是铜。
7. 如权利要求 1~3 中任何一项所述的再充电式锂电池的负电极，其特征在于所述的活性材料颗粒和/或所述粘结剂渗透入所述导电金属箔表面上的微小凹坑中。
8. 如权利要求 1~3 中任何一项所述的再充电式锂电池的负电极，其特征在于所述的粘结剂是聚酰亚胺。
9. 如权利要求 8 所述的再充电式锂电池的负电极，其特征在于所述的聚酰亚胺是通过将聚酰胺酸进行热处理而获得的缩合物。
10. 如权利要求 1~3 中任何一项所述的再充电式锂电池的负电极，其特征在于所述的粘结剂是含氟粘结剂。
11. 如权利要求 10 所述的再充电式锂电池的负电极，其特征在于所述含氟粘结剂是聚偏二氟乙烯或聚四氟乙烯。
12. 如权利要求 1~3 中任何一项所述的再充电式锂电池的负电极，其特征在

于所述的活性材料颗粒的平均粒径最多为 10 微米。

13. 如权利要求 1~3 中任何一项所述的再充电式锂电池的负电极，其特征在于在所述的金属组分扩散的所述活性材料颗粒的区域中不存在 X-射线衍射仪可检出量的一硅化二铜。

14. 如权利要求 1~3 中任何一项所述的再充电式锂电池的负电极，其特征在于所述的活性材料颗粒由硅构成。

15. 一种再充电式锂电池的负电极的制造方法，它包括以下步骤：

在表面粗糙度 Ra 在 0.2 微米或以上的导电金属箔表面上提供活性材料颗粒与粘结剂的混合物层，所述活性材料颗粒含有选自硅、硅合金、锗、锡、铅、锌、镁、钠、铝、镓或铟的材料；

于非氧化气氛中在所述粘结剂在热处理之后仍然存在的条件下对置于所述导电金属箔表面上的所述混合物层进行烧结，所述烧结是通过在 200-700℃ 的温度范围内进行热处理而实现的；

所述烧结导致所述导电金属箔中的金属组分扩散进入所述活性材料颗粒中。

16. 如权利要求 15 所述的方法，其特征在于形成于导电金属箔表面上的混合物层中还含有导电金属粉末，所述烧结导致所述导电金属粉末中的金属组分扩散进入所述活性材料颗粒中。

17. 如权利要求 16 所述的方法，其特征在于所述导电金属箔表面上的所述混合物层是通过在所述导电金属箔表面上涂布含有所述活性材料颗粒、所述导电金属粉末与粘结剂的浆料而获得的。

18. 如权利要求 16 所述的方法，其特征在于所述的导电金属粉末含有铜和/或铜合金。

19. 如权利要求 15-18 中任何一项所述的方法，其特征在于在烧结步骤之前，对置于所述导电金属箔表面上的所述混合物层进行辊压。

20. 如权利要求 15-18 中任何一项所述的方法，其特征在于所述的导电金属箔包括铜箔、铜合金箔、有铜表面层的金属箔、或有铜合金表面层的金属箔。

21. 如权利要求 20 所述的方法，其特征在于所述的导电金属箔包括电解铜箔、电解铜合金箔、有电解铜表面的金属箔、或有电解铜合金表面的金属箔。

22. 如权利要求 15-18 中任何一项所述的方法，其特征在于所述的烧结在金属组分和硅之间不形成 X-射线衍射仪可检出量的金属间化合物的条件下进行。

23. 如权利要求 15-18 中任一项所述的方法，其特征在于所述扩散入活性材

料颗粒中的金属组分是铜元素。

24. 如权利要求 23 所述的方法, 其特征在于所述的烧结在不形成 X-射线衍射仪可检出量的一硅化二铜的条件下进行。

25. 如权利要求 15-18 中任何一项所述的方法, 其特征在于所述烧结是在 200-500℃ 的温度范围内通过热处理实现的。

26. 如权利要求 15-18 中任一项所述的方法, 其特征在于所述的粘结剂是聚酰亚胺。

27. 如权利要求 26 所述的方法, 其特征在于所述的聚酰亚胺是通过对聚酰胺酸进行热处理而获得的缩合物。

28. 如权利要求 15-18 中任何一项所述的方法, 其特征在于所述的粘结剂是含氟粘结剂。

29. 如权利要求 28 所述的方法, 其特征在于所述含氟粘结剂是聚偏二氟乙烯和聚四氟乙烯。

30. 如权利要求 15-18 中任何一项所述的方法, 其特征在于所述的活性材料颗粒的平均粒径最多为 10 微米。

31. 如权利要求 15-18 中任何一项所述的方法, 其特征在于所述的活性材料颗粒由硅构成。

32. 如权利要求 15-18 中任一项所述的方法, 其特征在于所述烧结是在还原性气氛下进行的。

33. 如权利要求 32 所述的方法, 其特征在于所述还原性气氛为含氢气氛。

34. 一种再充电式锂电池, 它包括负电极、正电极和非水电解质, 所述的负电极是权利要求 1-14 中任何一项所述的负电极; 所述的正电极含有正极活性材料。

再充电式锂电池的负电极及其制造方法

技术领域

本发明涉及再充电式锂电池的负电极、它的制造方法和再充电式锂电池。

背景技术

金属锂在负电极上的用途使表现出高充电-放电容量的电池能得以制造。但是，充电时沉积在负电极上金属锂生长成枝晶，这会导致内部短路的问题。

用能与锂形成合金的金属(如 Si、Sn 和 Al)作为负电极活性材料有望解决上述问题，并获得高的充电-放电容量。尽管有望获得更高的能力，但用这种能形成合金的金属作为活性材料会导致活性材料从集电器分离或脱离的问题，因为这种活性材料在反复的充电-放电循环中体经受了很大的体积变化而破碎。

日本专利公报 No. 平 11-339777 提出了一种减少集电器和活性材料之间接触电阻的技术，它是在集电器上涂布含有作为活性材料的硅粉的浆料，然后在非氧化气氛下煅烧该涂层。

日本专利公报 No. 平 11-2948205 提出了使用一种作为再充电式锂电池的负电极的产品，它通过在导电基材上涂布硅或硅与碳的混合物、然后在非氧化气氛下烧结该涂层而制成。

日本专利公报 No. 平 2000-12089 提出了使用一种产品，该产品通过将一硅化二铜或者硅与导电碳或与导电金属的混合物和导电金属箔一起烧结制成。日本专利公报 No. 平 2000-12088 也提出了使用一种产品，该产品通过用粘结剂将活性材料粘合到平均粗糙度为 0.03 微米以上集电器上而制成。

但是，上述先有技术方法都会导致不能获得足够良好的充电-放电循环操作特性、因此存在着不能提供实用性的再充电式锂电池的负电极的问题。

发明内容

本发明的目的是提供再充电式锂电池的负电极，它能提供高的充电-放电容量，以及表现出优异的循环操作特性，并提供它的制造方法和使用它的再充电式锂电池。

本发明第一方面是再充电式锂电池的负电极，其特征在于，它通过以下方法制成：提供表面粗糙度 Ra 在 0.2 微米以上的导电金属箔作为集电器，在非氧化气氛中烧结所述集电器表面上的含有硅和/或硅合金的活性材料颗粒与导电金属粉末的混合物层。

本发明的第二方面是再充电式锂电池的负电极，其特征在于，它通过以下方法制成：提供表面粗糙度 Ra 在 0.2 微米以上的导电金属箔作为集电器，在非氧化气氛中烧结所述集电器表面上的含有硅和/或硅合金的活性材料颗粒层。

本发明的第三方面是再充电式锂电池的负电极的制造方法，其特征在于，它包括以下步骤：在表面粗糙度 Ra 在 0.2 微米以上的导电金属箔表面上提供含有硅和/或硅合金的活性材料颗粒与导电金属粉末的混合物层，在非氧化气氛中对置于所述导电金属箔表面上的所述混合物层进行烧结。

本发明第四方面是再充电式锂电池的负电极的制造方法，其特征在于，它包括以下步骤：在表面粗糙度 Ra 在 0.2 微米以上的导电金属箔表面上提供含有硅和/或硅合金的活性材料颗粒层，在非氧化气氛中对置于所述导电金属箔表面上的所述活性材料颗粒层进行烧结。

本发明第五方面是再充电式锂电池的电极，其特征在于，在集电器上提供由能与锂形成合金的材料构成的活性材料颗粒层，层中的所述活性材料颗粒经烧结而互相粘结，并使不能与锂形成合金的组分扩散入活性材料颗粒中。

本发明第六方面是再充电式锂电池的负电极，其特征在于，它通过以下方法制成：提供导电金属箔作为集电器，在还原性气氛中烧结所述集电器表面上的含有硅和/或硅合金的活性材料与导电金属粉末的混合物。

本发明第七方面是再充电式锂电池的负电极的制造方法，其特征在于，它包括以下步骤：在导电金属箔的表面上提供含有硅和/或硅合金的活性材料与金属粉末的混合物，在还原性气氛中对置于所述导电金属箔表面上的所述混合物进行烧结。

本发明的再充电式锂电池的特征在于，它包括负电极、正电极和非水电解质，所述的负电极由本发明第一、第二或第六方面的负电极构成、或是由本发明第三、第四或第七方面的方法制成，或是由本发明第五方面的电极构成；所述的正电极含有正极活性材料。

下文中本发明第一至第七方面所共有的内容都是指“本发明”的内容。

本发明中，优选表面粗糙度 Ra 在 0.2 微米以上的导电金属箔作为集电器。

表面粗糙度 Ra 的值是在烧结金属箔之前确定的值。使用这种具有特定表面粗糙度 Ra 的导电金属箔，增加了活性材料颗粒和导电金属粉末的混合物与金属箔表面之间的接触面积，因此能在非氧化气氛或还原性气氛中进行更有效的烧结，从而增强活性材料颗粒和导电金属粉末对集电器的粘附性。这抑制了活性材料在充电-放电反应期间积蓄和释放锂时的大体积膨胀或收缩，还防止了活性材料因破碎而从集电器脱离。即使在不使用导电金属粉末而只用活性材料颗粒时，使用这种导电金属箔作为集电器也能增加集电器与活性材料颗粒之间的接触面积，从而增强活性材料颗粒对集电器的粘附性。

导电金属箔的表面粗糙度 Ra 的上限没有特别的限制，但如下所述优选在 10~100 微米的范围内。因此，表面粗糙度 Ra 的实际上限可以在 10 微米以下。

表面粗糙度 Ra 和相邻局部凸峰之间的平均距离 S 优选满足关系式 $100Ra \cong S$ 。表面粗糙度 Ra 和相邻局部凸峰之间的平均距离 S 按照日本工业标准(JIS B 0601-1994)规定，可通过表面粗糙度计来测量。

本发明中，对混合状态的导电金属粉末和活性材料颗粒进行烧结，使导电金属粉末包围活性材料颗粒而形成了固体导电网。这在即使发生破碎并因此抑制接触电阻增加时也保证了集电的容量。

本发明中用作集电器的导电金属箔可由诸如铜、镍、铁、钛或钴等金属或者由含有任何这些金属组合的合金构成，特别优选的是，导电金属箔含有显示出扩散入活性材料颗粒中的倾向的金属元素。从这一点看，导电金属箔优选包括铜箔或铜合金箔。铜元素在热处理时显示出高度的扩散入活性材料颗粒中的倾向。因此，这种导电箔有望在烧结时显示出对活性材料颗粒的粘附性增强。表面粗糙度 Ra 在 0.2 微米以上的铜箔例如有电解铜箔或电解铜合金箔。这种电解铜箔或铜合金箔可通过在铜箔表面上电解沉积铜或铜合金而制成。也可使用电解沉积有铜或铜合金的其它金属箔。这种金属箔可通过在例如镍箔的表面上电解沉积铜或铜合金而制成。

本发明中，用于和活性材料颗粒混合的导电金属粉末可由和导电金属箔相同的材料构成。这种材料的具体例子包括铜、镍、铁、钛、钴和它们的合金以及混合物。特别优选的导电金属粉末由铜构成。通过在集电器表面上烧结活性材料颗粒与导电金属粉末的混合物，相信导电金属箔和/或导电金属粉末中存在的金属组分会扩散入活性材料颗粒中，并包围活性材料颗粒。使用铜或其它不能与锂形成合金的金属组分能抑制充电-放电期间金属组分分布不均的区域中的体积膨胀和收缩。这还防止了活性材料从集电器分离和集电器材料的破碎，从而增强了充电-放电循环

特性。

用于本发明的活性材料颗粒可由硅和/或硅合金构成。硅合金的例子包括硅和其它一种或多种元素的固体溶液、硅和其它一种或多种元素的金属间化合物、以及硅和其它一种或多种元素的共晶合金。合金化可通过电弧熔化法、液体淬火法、机械合金化法、喷镀法、化学汽相沉积法和煅烧法等这些方法来完成。液体淬火法的例子包括单辊淬火法、双辊淬火法，各种雾化法包括气体雾化法、水雾化法和圆盘雾化法(disk atomizing)。

用于本发明的活性材料颗粒也可包含表面涂布有金属或其它物质的硅和/或硅合金颗粒。涂布可通过无电镀膜法、电解电镀法、化学还原法、汽相沉积法、喷镀法和化学汽相沉积法等这些方法来完成。优选的是，涂布金属和作为导电金属箔或导电金属粉末相同类型的金属。烧结时，活性材料颗粒如果涂布有和导电金属箔或导电金属粉末相同类型的金属，则会表现出对集电器和导电金属粉末的粘附性明显增强，从而进一步改进了充电-放电循环特性。

用于本发明的活性材料颗粒可由能与锂形成合金的材料构成。这种能与锂形成合金的材料的例子包括上述硅和硅合金、锗、锡、铅、锌、镁、钠、铝、镓、铟和它们的合金。

用于本发明的活性材料颗粒的平均粒径没有特别的限制，但以最多 100 微米为好，最多 50 微米更好，最多 10 微米最好，以保证有效的烧结。活性材料的平均粒径越小，能获得越好的循环性能特性。用于本发明的导电金属粉末的平均粒径没有特别的限制，但以最多 100 微米为好，最多 50 微米更好，最多 10 微米最好。

本发明中，导电金属粉末与活性材料颗粒的重量比以 0.05-50 的范围为宜。如果它们的重量比太低，就不能获得令人满意的充电-放电循环特性。另一方面，如果重量比太高，则活性材料颗粒在混合物中的量变得相对较小，从而降低了充电-放电容量。

但是，如果活性材料颗粒的平均粒径小，即使在不使用导电金属粉末、即仅使用活性材料颗粒时也能获得令人满意的充电-放电循环特性。

本发明中，导电金属箔的厚度没有特别的限制，但以 10 微米~100 微米的范围为宜。烧结后覆盖在导电金属箔上、由活性材料颗粒或活性材料颗粒与导电金属粉末的混合物构成的层的厚度也没有特别的限制，但以最多 100 微米为宜，10 微米~100 微米更好。

本发明中，烧结可在非氧化气氛中进行，如氮气、氩气或其它惰性气体气氛。

或者, 烧结在氢气或其它还原气氛中进行。优选是通过在不超过导电金属箔、导电金属粉末和活性材料颗粒中任一个的熔点的温度下热处理来进行烧结。在一个示范性的例子中, 导电金属箔和导电金属粉末都由铜构成, 热处理温度以保持在不超过它的熔点为好, 即为 1083℃, 200~500℃更好, 300~450℃还要好。烧结可通过火花等离子体烧结或热压技术来完成。

在用含有硅和/或硅合金的粉末作为活性材料颗粒、并且铜元素扩散入该活性材料颗粒中的情况下, 如果烧结在高热处理温度下进行, 大量铜元素会扩散入活性材料颗粒中形成硅与铜的金属间化合物、即一硅化二铜。一硅化二铜的形成容易降低充电-放电循环特性。因此, 烧结在不形成 X-射线衍射仪可检出量的一硅化二铜的条件下进行为好。

根据上述讨论, 烧结在上述规定的温度范围下进行为好。

本发明中, 含有活性材料颗粒、导电金属粉末与粘结剂的浆料、或者含有活性材料颗粒与粘结剂的浆料可涂布在作为集电器的导电金属箔上, 以在其上面获得活性材料颗粒的混合物层或活性材料颗粒层。粘结剂较好的是在用于烧结的热处理之后仍然完全不分解。如上所述, 烧结增强了活性材料颗粒与集电器之间、以及活性材料颗粒本身之间的粘附性。如果粘结剂即使在热处理之后仍然完全不分解, 则它的粘合力会进一步增强上述材料之间的粘附性。因此, 能够抑制活性材料颗粒的破碎和活性材料颗粒从集电器脱离, 从而获得更令人满意的充电-放电循环特性。

用于本发明的粘结剂的优选例子是聚酰亚胺。聚酰亚胺例如可通过对聚酰胺酸进行热处理而获得。热处理使聚酰胺酸经脱氢缩合生成聚酰亚胺。本发明中, 聚酰亚胺的亚胺化程度以至少 80%为好。如果聚酰亚胺的亚胺化程度低于 80%, 则它对活性材料颗粒和集电器的粘附性会变得不能令人满意。这里所用的亚胺化程度是指生成的聚酰亚胺相对于聚酰亚胺前体的摩尔%。亚胺化程度至少为 80%的聚酰亚胺例如可通过在 100℃~400℃的温度下对聚酰胺酸的 NMP(N-甲基吡咯烷酮)溶液热处理 1 小时而获得。在一个示范性的情况下, 热处理在 350℃下进行, 亚胺化程度在约 1 小时内接近于 80%, 约 3 小时内接近 100%。在用聚酰亚胺作为粘结剂的情况下, 烧结在不使聚酰亚胺完全分解的温度下进行为好, 即在 600℃以下, 因为本发明中的粘结剂即使在用于烧结的热处理之后也能较好地仍然完全不分解。

使用含氟粘结剂也是优选的。聚偏二氟乙烯和聚四氟乙烯是特别优选的含氟粘结剂。优选用聚四氟乙烯或聚偏二氟乙烯作为粘结剂, 并且用于烧结的热处理温度为不使该粘结剂完全分解的温度。这进一步改进了充电-放电循环操作特性。

根据上述讨论,用于烧结的热处理在 200~500℃下进行为好,更好是在 300~450℃下进行。

本发明中,活性材料颗粒与导电金属粉末的混合物层或活性材料颗粒层提供在作为集电器的导电金属箔上。优选的是,在烧结之前将该层和下面的导电金属箔一起进行压延或滚压。滚压能增加包含混合物或活性材料的层的填充密度(packing density),因此增强活性材料颗粒与集电器之间、或活性材料颗粒本身之间的粘附性,从而改进了充电-放电循环操作特性。

本发明中,优选活性材料颗粒和/或粘结剂渗透入导电金属箔表面上的微小凹坑中。活性材料颗粒和/或粘合剂渗透入导电金属箔表面上的微小凹坑中能进一步增强集电器与混合物层之间或活性材料颗粒之间的粘附性。

本发明再充电式锂电池的特征在于,它包括负电极、正电极和非水电解质,所述的负电极由本发明的负电极或本发明的电极构成,或者由本发明的方法制成的负电极构成;所述的正电极含有正极活性材料。

用于本发明再充电式锂电池的电解质溶剂对其类型没有特别的限制,但可以是例如含有环状碳酸酯和链状碳酸酯的混合溶剂,环状碳酸酯如碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯或碳酸亚丁酯,链状碳酸酯如碳酸二甲酯、碳酸甲基乙酯或碳酸二乙酯。也可用上述环状碳酸酯与醚类溶剂的混合溶剂,醚类溶剂如 1,2-二甲氧基乙烷或 1,2-二乙氧基乙烷。电解质溶质的例子包括 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 和它们的混合物。其它可用的电解质包括:由电解质溶液渗透入诸如聚环氧乙烷和聚丙烯腈的聚合物电解质中形成的凝胶聚合物电解质;无机固体电解质,如 LiI 和 Li_3N 。用于本发明再充电式锂电池的电解质可不受限制地使用,只要作为其溶质的锂化合物能提供离子导电性、并且溶解和包含锂化合物的溶剂在充电、放电和电池蓄电期间的电压下仍然不分解即可。

用于本发明再充电式锂电池的正电极的有用活性材料的例子包括含锂的过渡金属氧化物,如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$; 无锂的金属氧化物,如 MnO_2 。也可不受限制地使用其它物质,只要它们能以电化学方式插入和排出锂即可。

图 2 是本发明再充电式锂电池负电极的一个实施方式的示意性剖面图。导电金属箔 11 上提供的是活性材料颗粒 12 和导电金属粉末 13,它们都已经过烧结。活性材料 12 中形成了渗透有来自导电金属箔 11 的金属组分的区域 12a、和渗透有

来自导电金属粉末 13 的金属组分的区域 12b。当来自导电金属箔 11 和来自导电金属粉末 13 的金属组分都是不能与锂形成合金的类型时,活性材料颗粒 12 在积蓄锂时的体积膨胀在这些扩散区域 12a 和 12b 中变得较小。相信这抑制了活性材料颗粒 12 从导电金属箔 11 和导电金属粉末 13 脱离,还防止了活性材料颗粒 12 本身破碎,并因此增强了充电-放电循环操作特性。

附图简述

图 1 是本发明实施例中制成的再充电式锂电池结构的示意性剖面图;

图 2 是本发明再充电式锂电池的负电极的一个实施方式的示意性剖面图;

图 3 是实施例中制造的电池 A18 和 A20 各自负电极的 X-射线衍射曲线图;

图 4 是用扫描电子显微镜(放大倍率 1,000X)拍摄的显微照片,它显示了实施例中制造的电池 A 20 的负电极剖面;

图 5 是用扫描电子显微镜(放大倍率 5,000X)拍摄的显微照片,它显示了实施例中制造的电池 A 20 的负电极剖面;

图 6 是实施例中制造的电池 C1 和 C3 各自负电极的 X-射线衍射曲线图。

实施发明的最佳方式

下面通过实施例,更详细地描述本发明。应当了解以下实施例仅仅是为了说明本发明的实施,而不是为了限制本发明。可在不违背本发明范围的情况下进行合适的改变和改良。

实施例 1

(负电极的制造)

称取作为导电金属粉末的平均粒径为 10 微米的片状颗粒形式的铜粉、作为活性材料颗粒的平均粒径为 50 微米的硅粉,使前者与后者的重量比为 4:1(=1:0.25),然后在研钵中干混。将 90 重量份的该混合物加入含有 10 重量份作为粘结剂的聚偏二氟乙烯的 8 重量%N-甲基吡咯烷酮溶液中,提供负电极混合浆料。

将负电极混合浆料涂布在表面粗糙度 Ra 为 0.5 微米的作为集电器的电解铜箔(15 微米厚)表面上,干燥、然后滚压。从涂布后的铜箔上切下 20 毫米直径的圆片,然后在氩气气氛下于 700℃下热处理 10 小时来进行烧结,从而提供负电极。烧结后电极的厚度(不计集电器的厚度)确定为 50 微米。

(正电极的制造)

称取原料 Li_2CO_3 和 CoCO_3 , 使 Li 和 Co 原子的数量比为 1:1, 然后在研钵中混合。将该混合物在 17 毫米直径的模具中压制, 并在空气中于 800°C 煅烧 24 小时, 获得由 LiCoO_2 构成的煅烧后的产物。随后, 将该产物磨碎成平均粒径为 20 微米的颗粒。

将 90 重量份的所得 LiCoO_2 粉末和 5 重量份作为导电体的人造石墨加入到含有 5 重量份作为粘结剂的聚偏二氟乙烯的 5 重量%N-甲基吡咯烷酮溶液中, 提供正电极混合浆料。

将正电极混合浆料涂布在作为集电器的铝箔上, 干燥、然后滚压。从涂布后的铜箔上切下 20 微米直径的圆片, 提供正电极。

(电解质溶液的制造)

将 1 摩尔/升 LiPF_6 溶解于含有等体积的碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯的混合溶剂中, 制成电解质溶液。

(电池的制造)

用上述制成的正电极、负电极和电解质溶液制成扁平型再充电式锂电池 A1。

图 1 是由此制成的再充电式锂电池的示意性剖面图。电池包括正电极 1、负电极 2、隔片 3、正电极外壳 4、负电极外壳 5、正电极集电器 6、负电极集电器 7 和聚丙烯制成的绝缘衬片 8。

正电极 1 和负电极 2 在隔片 3 的相对面上。它们都容纳在包括正电极外壳 4 和负电极外壳 5 的电池外壳中。正电极集电器 6 将正电极 1 与正电极外壳 4 连接, 负电极集电器 6 将负电极 2 与负电极外壳 5 连接。由此制成了能充电和放电——即再充电的电池。

实施例 2

将硅和镍或铜混合, 使硅与镍或铜原子的数量比为 9:1, 然后用单辊淬火法制成 Si_9Ni 或 Si_9Cu 合金。将这些合金在研钵中磨碎成平均粒径为 50 微米的颗粒。进行实施例 1 的方法, 不同的是用这些合金粉末代替硅粉, 制成电池 A2 和 A3。电池 A2 用 Si_9Ni 合金制成, 电池 A3 用 Si_9Cu 合金制成。

实施例 3

用无电镀膜法将镍涂布到平均粒径为 50 微米的硅粉颗粒表面上。由原子吸收

光谱法(ICP)发现涂布在硅粉颗粒上的镍的重量为总重量的0.5%。进行实施例1的方法,不同的是用这些涂有镍的硅粉代替硅粉,制成电池A4。

实施例4

用电解法使铜沉积在镍箔和不锈钢箔上,制成涂有铜的镍箔(15微米厚)和涂有铜的不锈钢箔(15微米厚)。确定这些涂有铜的箔都具有0.5微米的表面粗糙度Ra。

再进行实施例1的方法,不同的是用涂有铜的镍箔或不锈钢箔代替电解铜箔,制成电池A5和A6。电池A5用涂有铜的镍箔制成,电池A6用涂有铜的不锈钢箔制成。

再进行实施例1的方法,不同的是用表面粗糙度Ra为0.5微米的电解镍或铁箔代替电解铜箔,制成电池A7和A8。电池A7用电解镍箔制成,电池A8用电解铁箔制成。

实施例5

进行实施例1的方法,不同的是用平均粒径为10微米的片状镍粉或铁粉代替片状铜粉,制成电池A9和A10。电池A9用片状镍粉制成,电池A10用片状铁粉制成。

再进行实施例1的方法,不同的是用相同重量的实施例1中所用的片状铜粉和平均粒径为10微米的片状镍粉的混合物代替片状铜粉,制成电池A11。

实施例6

进行实施例1的方法,不同的是用表面粗糙度Ra为0.2微米的电解铜箔代替表面粗糙度Ra为0.5微米的电解铜箔,制成电池A12。

再进行实施例1的方法,不同的是用表面粗糙度Ra为0.1微米的辊压铜箔代替表面粗糙度Ra为0.5微米的电解铜箔,制成电池B1。

(充电-放电循环特性的评价)

评价上述制成的电池A1~A12和B1的充电-放电循环特性。将各电池在25℃以1毫安充电至4.2伏,然后以1毫安放电至2.7伏。将此记录为单位充电和放电循环。使电池循环,以确定它的放电容量下降到第一次循环放电容量的80%之后的循环次数,并将所确定的循环次数记为循环寿命。其结果示于表1。各电池的循环

寿命都由将电池 A1 视作 100 的指数表示。

表 1

电池	循环寿命
A1(表面粗糙度 Ra: 0.5 微米)	100
A2(表面粗糙度 Ra: 0.5 微米)	110
A3(表面粗糙度 Ra: 0.5 微米)	115
A4(表面粗糙度 Ra: 0.5 微米)	112
A5(表面粗糙度 Ra: 0.5 微米)	97
A6(表面粗糙度 Ra: 0.5 微米)	94
A7(表面粗糙度 Ra: 0.5 微米)	96
A8(表面粗糙度 Ra: 0.5 微米)	97
A9(表面粗糙度 Ra: 0.5 微米)	95
A10(表面粗糙度 Ra: 0.5 微米)	93
A11(表面粗糙度 Ra: 0.5 微米)	97
A12(表面粗糙度 Ra: 0.2 微米)	85
B1(表面粗糙度 Ra: 0.1 微米)	65

从表 1 明确可知,使用表面粗糙度 Ra 在 0.2 微米以上的金属箔的电池 A1~A12 表现出比使用表面粗糙度为 0.1 微米的金属箔的电池 B1 更长的循环寿命。相信用表面粗糙度 Ra 在 0.2 微米以上的金属箔使得覆盖在金属箔上面的活性材料颗粒和导电金属粉末能更有效地烧结,并增强了活性材料颗粒对集电器的粘附性。

实施例 7

该实施例中,研究了烧结对循环特性的影响。

在进行了实施例 1 的方法之后,将负电极混合浆料涂布在电解铜箔上,干燥并辊压。但在制造负电极时不对经涂布的铜箔进行热处理。用该负电极制成电池 B2。用和上述相同的方法评价该电池的循环特性。它的循环寿命由将电池 A1 视作 100 的指数表示。表 2 也显示出了电池 A1 的循环寿命。

表 2

电池	循环寿命
A1	100
B2	20

从表 2 明确可知, 包括经热处理制成的负电极的电池 A1 表现出比包括不经热处理制成的负电极的电池 B2 更好的循环寿命。相信这是由于热处理增强了活性材料颗粒对导电金属粉末和导电金属箔的粘附性, 并促使导电金属箔和导电金属粉末中的金属组分扩散入活性材料颗粒中形成扩散区域, 从而增强了集电能力。

实施例 8

本实施例中, 研究了导电金属粉末的负载量对循环特性的影响。

进行实施例 1 的方法, 不同的是将每单位重量硅粉负载的片状铜粉量改为 1(铜粉为 50 重量%)、0.5(铜粉为 0.33 重量%)、0.125(铜粉为 11.1 重量%)和 0(铜粉为 0 重量%), 制成电池 A13、A14、A15 和 A16。

用和上述相同的方法评价这些电池的循环特性。其结果示于表 3。各电池的循环寿命都由将电池 A1 视作 100 的指数表示。

表 3

电池	循环寿命
A1(铜粉含量: 20 重量%)	100
A13(铜粉含量: 50 重量%)	143
A14(铜粉含量: 33.3 重量%)	127
A15(铜粉含量: 11.1 重量%)	91
A16(铜粉含量: 0 重量%)	29

从表 3 明确可知, 负电极含有片状铜粉的电池 A1 和 A13-15 表现出比负电极不含片状铜粉的电池 A16 好得多的循环特性。相信这是因为加入铜粉增强了作为活性材料颗粒的硅粉颗粒之间的粘附性, 使硅粉颗粒周围形成固体导电网, 从而增强了集电能力。

实施例 9

本实施例中，研究了热处理温度、硅粉的平均粒径和导电金属粉末的平均粒径对循环寿命的影响。

进行实施例 1 的方法，不同的是将热处理温度、硅粉的平均粒径、和导电金属粉末的平均粒径和种类变为表 4 所列的那样，制成电池 A17-A24。根据实施例 1 中所用的方法评价这些电池的循环特性。各电池的循环寿命都由将电池 A1 视作 100 的指数表示。

表 4

蓄 电池	热处理条件	硅粉的平均 粒径(微米)	导电金属粉末的 平均粒径(微米)	循环 寿命
A1	700℃, 10 小时	50	15 片状铜粉	100
A17	400℃, 30 小时	50	15 片状铜粉	130
A18	700℃, 10 小时	3	15 片状铜粉	330
A19	500℃, 10 小时	3	15 片状铜粉	360
A20	400℃, 30 小时	3	15 片状铜粉	750
A21	400℃, 10 小时	3	15 片状铜粉	733
A22	300℃, 30 小时	3	15 片状铜粉	740
A23	200℃, 20 小时	3	15 片状铜粉	305
A24	400℃, 30 小时	3	3 片状黄铜 (Cu-10 重量%Zn)粉末	800

从表 4 明确可知, 将热处理温度保持在 $200^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ 的范围内, 使循环特性显著增强。发现特别优选的热处理温度是约 400°C 。从电池 A1 与 A18 之间和电池 A17 与 A20 之间的比较明确可知, 当硅粉粒径从 50 微米降低到 3 微米时, 循环特性显著增强。

图 3 是电池 A18 和 A20 的负电极各自的 X-射线衍射图。从图 3 明确可知, 电池 A18 的经 700°C 热处理制成的电极呈现出一硅化二铜峰, 而电池 A20 的经 400°C 热处理制成的电极则没有一硅化二铜峰。这显然证明了 700°C 的热处理会使过量的铜元素扩散入硅粉中, 使一硅化二铜沉积。由此说明, 为了增强循环特性, 烧结在不使一硅化二铜沉积的热处理条件下进行为好。

图 4 和图 5 是用扫描电子显微镜(SEM)拍摄的显微照片, 分别显示了电池 A20 中容纳的负电极的剖面。图 4 是以 1,000X 的放大倍率拍摄的显微照片, 图 5 是以 5,000X 的放大倍率拍摄的显微照片。将这些负电极在用作观察试样之前先嵌入树脂再切片。

从图 4 和图 5 明确可见, 都处于紧密装填状态的硅粉和导电粉末与电解铜箔表面接触。

还可观察到, 硅粉与粘结剂密集地渗透入电解铜箔表面的凹坑中。

于 400°C 和 700°C 对用作粘结剂的聚偏二氟乙烯(PVdF)进行热处理, 然后由红外吸收光谱(IR 谱)观察。在 400°C 热处理时, PVdF 的 IR 谱中呈现出 PVdF 及其分解产物的峰。而在 700°C 热处理时, PVdF 的 IR 谱中 PVdF 峰完全消失。因此, 认为有经 400°C 热处理制成的负电极的电池获得了改进的循环特性不仅是因为烧结增强了硅粉颗粒之间和硅粉颗粒与铜箔之间的粘附性, 还因为仍然存在的粘结剂的粘合力作用进一步增强硅粉颗粒之间和硅粉颗粒与铜箔之间粘附性。

实施例 10

本实施例中, 研究了粘结剂类型对循环寿命的影响。

进行实施例 1 的方法, 不同的是用聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)作为粘结剂, 使用平均粒径为 3 微米的硅粉, 热处理在 400°C 下进行 10 小时, 制成电池 A25。用实施例 1 所用的方法评价该电池的循环特性。其结果示于表 5。表 5 中, 也列出了电池 A1 和 A21 的结果。各电池的循环寿命都由将电池 A1 视作 100 的指数表示。

表 5

电池	粘结剂	热处理条件	硅粉的平均粒径(微米)	循环寿命
A1	PVdF	700℃, 10 小时	50	100
A21	PVdF	400℃, 10 小时	3	733
A25	PVP	400℃, 10 小时	3	50

从表 5 明确可知, 使用含氟的 PVdF 作为粘结剂改进了循环特性。

本实施例中, 用电子光谱分析法(XPS)分析电池 A21 的包含 PVdF 作为粘结剂并经 400℃热处理的负电极, 确定作为活性材料的硅粉的颗粒表面上存在硅的氟化物。

实施例 11

本实施例中, 研究了导电金属粉末对循环寿命的影响。

进行实施例 1 的方法, 不同的是使用平均粒径为 3 微米的硅粉, 并使用表 6 中所列的导电金属粉末, 热处理在 400℃下进行 30 小时, 制成电池 A26-A32。还用 kitchen 黑代替导电金属粉末制成电池 B3。用实施例 1 所用的方法评价这些电池的循环特性。其结果示于表 6。各电池的循环寿命都由将电池 A1 视作 100 的指数表示。表 6 中, 还列出了电池 19 和 A24 的结果。

表 6

电池	导电金属粉末 (平均粒径 微米)	循环寿命
A19	片状铜粉(15)	750
A24	片状黄铜(Cu-10 重量%Zn)粉末(3)	800
A26	Co 粉(5)	810
A27	Fe 粉(3)	820
A28	Mo 粉(0.7)	770
A29	片状 Ni 粉(13)	820
A30	Ti 粉(10)	820
A31	W 粉(0.6)	780
A32	Zn 粉(7)	720
B3	Kitchen 黑(0.3)	280

从表 6 明确可见，使用任何种导电金属粉末的电极都表现出优异的循环特性。这可能是因为导电金属粉末形成了包围硅粉颗粒的导电网，使集电能力增强。但是，用 kitchen 黑代替导电金属粉末明显缩短了循环寿命。相信这很可能是因为 kitchen 黑的低密度和大体积，使其对于在其它电极中提供颗粒之间粘附性的相同量的粘合剂是不够的。

实施例 12

本实施例中，研究了电极制造步骤中的辊压对循环寿命的影响。

进行实施例 1 的方法，不同的是在电解铜箔表面上涂布负电极混合浆料之后不进行辊压，制成电池 A33。根据实施例 1 所用的方法评价该电池的循环特性。其结果示于表 7。各电池的循环寿命都由将电池 A1 视作 100 的指数表示。

表 7

电池	辊压	循环寿命
A1	进行	100
A33	不进行	50

从表 7 明确可知，在电极制造步骤中进行辊压改进了循环特性。这可能是因为进行辊压不仅进一步压紧了活性材料颗粒以增强它们之间的接触，还增加了活性材料颗粒、导电金属粉末和集电器之间的接触面积以使烧结更有效，从而改进了集电性能特性。

实施例 13

在制造电极时，不用作为导电金属粉末的片状铜粉，只用硅粉。具体地说是使用表 8 中列出的铜箔、平均粒径列于表 8 的硅粉和列于表 8 的热处理条件。另外，进行实施例 1 的方法，制成电池 C1-C3 和 B4。根据实施例 1 所用的方法评价这些电池的循环特性。其结果示于表 8。各电池的循环寿命都由将电池 A1 视作 100 的指数表示。

表 8

电池	铜箔	热处理条件	硅粉的平均 粒径(微米)	循环 寿命
A1	电解铜箔(表面粗糙度 Ra: 0.5 微米)	700℃, 10 小时	50	100
C1	电解铜箔(表面粗糙度 Ra: 0.5 微米)	400℃, 10 小时	3	720
C2	电解铜箔(表面粗糙度 Ra: 0.5 微米)	400℃, 10 小时	50	125
C3	电解铜箔(表面粗糙度 Ra: 0.5 微米)	700℃, 10 小时	3	200
B4	辊压铜箔(表面粗糙度 Ra: 0.1 微米)	400℃, 10 小时	3	95

从表 8 明确可见, 使用包含平均粒径较小的硅粉、并经 400℃热处理的电极明显改善了循环特性。这很可能是因为使用平均粒径较小的硅粉使烧结更为有效, 从而增强了硅粉颗粒之间和硅粉颗粒与铜箔之间的粘附性。

从电池 C1 和 B4 之间的比较还可明确直到, 使用表面粗糙度 Ra 在 0.2 微米以上的金属箔改善了循环操作特性。

图 6 是电池 C1 和 C3 各自负电极的 X-射线衍射曲线图。从图 6 明确可知, 电池 C3 的经 700℃热处理的电极呈现出一硅化二铜峰, 而电池 C1 的经 400℃热处理的电极没有一硅化二铜峰。这证明了即使在制造电极时不用导电金属粉末而只用硅粉, 也能在这一热处理温度下进行较好的烧结, 使一硅化二铜的沉积量不在 X-射线衍射仪可检出量内。

实施例 14

本实施例中, 研究了使用硅粉但不使用作为导电金属粉末的片状铜粉而制成的电极中的粘结剂类型对循环寿命的影响。实施例 1 中, 使用了平均粒径为 3 微米的硅粉, 不使用片状铜粉, 并使用表 9 中列出的热处理条件与粘结剂。另外, 进行实施例 1 的方法, 制成电池 D1-D5。在用聚酰亚胺作为粘结剂时, 通过在 10 重量份聚酰胺酸的 18 重量%N-甲基吡咯烷酮溶液中加入 90 重量份硅

粉以提供负电极混合浆料，涂布和热处理负电极混合浆料，从而制成电极，发现随后经 400℃ 热处理的该电极的亚胺化程度为 100%。在用苯乙烯-丁二烯橡胶 (SBR) 或聚四氟乙烯 (PTFE) 作为粘结剂时，通过在 1 重量份羧甲基纤维素 (CMC) 增稠剂的 3 重量%水溶液中加入 90 重量份硅粉和含有 10 重量份苯乙烯-丁二烯橡胶 (SBR) 的 48 重量%水分散液或含有 10 重量份聚四氟乙烯 (PTFE) 的 60 重量%水分散液，以提供负电极混合浆料，从而制成电极。在用聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP) 作为粘结剂时，通过在含有 10 重量份聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP) 的 8 重量%N-甲基吡咯烷酮溶液中加入 90 重量份硅粉以提供负电极混合浆料，从而制成电极。根据实施例 1 所用的方法用这些电极制成电池 D1-D5，然后评价它们的循环特性。其结果示于表 9。各电池的循环寿命都由将电池 A1 视作 100 的指数表示。

将粘结剂的重量在热重量分析法中显示出下降倾向的温度记为粘结剂的热分解起始温度。

表 9

电池	粘结剂	粘结剂的分解 起始温度(℃)	热处理条件	循环 寿命
A1	聚偏二氟乙烯 (PVdF)	380	700℃, 10 小时	100
D1	聚偏二氟乙烯 (PVdF)	380	400℃, 30 小时	820
D2	聚酰亚胺 (PI)	500	400℃, 30 小时	980
D3	聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP)	260	400℃, 10 小时	55
D4	聚四氟乙烯 (PTFE)	450	400℃, 30 小时	710
D5	苯乙烯-丁二烯橡胶 (SBR)	240	400℃, 10 小时	40

从表 9 可见，使用较高分解起始温度的粘结剂改进了循环特性。相信这很可能是因为粘结剂在用于烧结的热处理后仍然不分解，增强了活性材料与集电器之间和活性材料颗粒之间的粘附性，显示了进一步提高它们之间粘附性的粘合力，从而提供了粘附性进一步得以增强的电极。

实施例 15

本实施例研究了使用硅粉但不使用作为导电金属粉末的片状铜粉的电极中硅粉的平均粒径对循环寿命的影响。按照实施例 14 中用聚酰亚胺作为粘结剂的情况，不同的是将硅粉的平均粒径变为表 10 中所列的数值，制成电池 D6-D10。按照实施例 1 所用的方法评价这些电池的循环特性。其结果示于表 10。各电池的循环寿命都由将电池 A1 视作 100 的指数表示。表 10 中，也列出了电池 A1 和 C2 的结果。

表 10

电池	硅粉的平均粒径 (微米)	热处理条件	粘结剂	循环寿命
A1	50	700℃, 10 小时	PVdF	100
C2	50	400℃, 10 小时	PVdF	125
D6	0.3	400℃, 30 小时	PI	250
D2	3	400℃, 30 小时	PI	980
D7	4	400℃, 30 小时	PI	710
D8	5	400℃, 30 小时	PI	450
D9	7.5	400℃, 30 小时	PI	460
D10	50	400℃, 30 小时	PI	120

从表 10 明确可知，使用平均粒径为 10 微米以下的硅粉增强了循环操作特性。

实施例 16

本实施例中，研究了使用硅粉但不使用作为导电金属粉末的片状铜粉的粘结剂量对循环特性的影响。使用平均粒径为 3 微米的硅粉，但不使用片状铜粉。所用的热处理与粘结剂分别列于表 11。另外，进行实施例 1 的方法，制成电池 D11-D16。在用聚酰亚胺作为粘结剂时，按照实施例 14 中用聚酰亚胺作为粘结剂时的情况制成电池。按照实施例 1 所用的方法评价这些电池的循环特性。其结果示于表 11。各电池的循环寿命都由将电池 A1 视作 100 的指数表示。表 11 中，也列出了电池 A1、D1 和 D2 的结果。

表 11

电池	粘结剂	粘结剂含量 (重量%)	热处理条件	循环寿命
A1	PVdF	10	700℃, 10 小时	100
D11	PVdF	3.2	400℃, 30 小时	520
D1	PVdF	10	400℃, 30 小时	820
D12	PVdF	18	400℃, 30 小时	830
D13	PVdF	25	400℃, 30 小时	810
D14	PI	1.1	400℃, 30 小时	200
D15	PI	5.3	400℃, 30 小时	480
D2	PI	10	400℃, 30 小时	980
D16	PI	18	400℃, 30 小时	970

从表 11 明确可知, 电极如果含有含量至少为 5.3 重量%、优选至少 10 重量%的粘结剂, 就能改进电池的循环特性。相信这是因为粘合剂的存在量足以保持活性材料颗粒与集电器之间和活性材料颗粒之间的良好粘附性。

以下实施例说明了本发明的第六和第七方面。

实施例 17

(负电极的制造)

称取作为导电金属粉末的平均粒径为 10 微米的片状颗粒形式的铜粉、作为活性材料颗粒的平均粒径为 50 微米的硅粉, 使前者与后者的重量比为 4:1(=1:0.25), 然后在研钵中干混。将 90 重量份的该混合物加入到含有 10 重量份作为粘结剂的聚偏二氟乙烯的 8 重量%N-甲基吡咯烷酮溶液中, 提供负电极混合浆料。

将负电极混合浆料涂布在表面粗糙度 Ra 为 0.5 微米的作为集电器的电解铜箔(15 微米厚)表面上, 干燥、然后辊压。从所得涂布后的铜箔上切下 20 毫米直径的圆片, 然后在氢气气氛下于 600℃下热处理 10 小时来进行烧结, 从而提供负电极。烧结后电极的厚度(不计集电器的厚度)确定为 50 微米。

(正电极的制造)

称取原料 Li_2CO_3 和 CoCO_3 , 使 Li 和 Co 原子的数量比 Li:Co 为 1:1, 然后在研

钵中混合。将该混合物在 17 毫米直径的模具中压制，并在空气中于 800℃煅烧 24 小时，获得由 LiCoO_2 构成的煅烧后的产物。随后，将该产物磨碎成平均粒径为 20 微米的颗粒。

将 90 重量份的所得 LiCoO_2 粉末和 5 重量份作为导电体的人造石墨粉加入到含有 5 重量份作为粘结剂的聚偏二氟乙烯的 5 重量%N-甲基吡咯作为导电体烷酮溶液中，提供正电极混合浆料。

将正电极混合浆料涂布在作为集电器的铝箔上，干燥、然后辊压。从涂布后的铜箔上切下 20 毫米直径的圆片，提供正电极。

(电解质溶液的制造)

将 1 摩尔/升 LiPF_6 溶解于含有等体积的碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯的混合溶剂中，制成电解质溶液。

(电池的制造)

用上述制成的正电极、负电极和电解质溶液制成图 1 所示的扁平型再充电式锂电池 E1。

实施例 18

将硅和镍或铜混合，使硅与镍或铜原子的数量比为 9:1，然后用单辊淬火法制成 Si_9Ni 或 Si_9Cu 合金。将这些合金在研钵中磨碎成平均粒径为 50 微米的颗粒。进行实施例 17 的方法，不同的是用这些合金粉末代替硅粉，制成电池 E2 和 E3。电池 E2 用 Si_9Ni 合金制成，电池 E3 用 Si_9Cu 合金制成。

实施例 19

用无电镀膜法将镍涂布到平均粒径为 50 微米的硅粉颗粒表面上。由原子吸收光谱法(ICP)发现涂布在硅粉颗粒上的镍的重量为总重量的 0.5%。

进行实施例 17 的方法，不同的是用这些涂有镍的硅粉代替硅粉，制成电池 E4。

实施例 20

用电解法使铜沉积在镍箔和不锈钢箔上，制成涂有铜的镍箔(15 微米厚)和涂有铜的不锈钢箔(15 微米厚)。确定这些涂有铜的箔都具有 0.5 微米的表面粗糙度 R_a 。

再进行实施例 17 的方法，不同的是用涂有铜的镍箔或不锈钢箔代替电解铜箔，

制成电池 E5 和 E6。电池 E5 用涂有铜的镍箔制成，电池 E6 用涂有铜的不锈钢箔制成。

再进行实施例 17 的方法，不同的是用表面粗糙度 Ra 为 0.5 微米的电解镍箔代替电解铜箔，制成电池 E7。

实施例 21

进行实施例 17 的方法，不同的是用平均粒径为 10 微米的片状镍粉或铁粉代替片状铜粉，制成电池 E8 和 E9。电池 E8 用片状镍粉制成，电池 E9 用片状铁粉制成。

再进行实施例 17 的方法，不同的是用相同重量的实施例 17 中所用的片状铜粉和平均粒径为 10 微米的片状镍粉的混合物代替片状铜粉，制成电池 E10。

实施例 22

进行实施例 17 的方法，不同的是在氩气气氛下于 600℃热处理 10 小时来烧结，制成负电极，然后制成电池 F1。再进行实施例 17 的方法，将负电极混合浆料涂布在电解铜箔上，干燥和辊压。但在制造负电极时，不对涂布后的铜箔进行热处理。按照和实施例 17 相同的方法用该负电极制成电池 F2。

(充电-放电循环特性的评价)

评价上述制成的电池 E1~E10 和 F1~F2 的充电-放电循环特性。将各电池在 25℃以 1 毫安充电至 4.2 伏，然后以 1 毫安放电至 2.7 伏。将此记录为单位充电和放电循环。使电池循环，以确定它的放电容量下降到第一次循环放电容量的 80%之后的循环次数，并将所确定的循环次数记为循环寿命。其结果示于表 12。各电池的循环寿命都由将电池 E1 视作 100 的指数表示。

表 12

电池	循环寿命
E1(氢气气氛下)	100
E2(氢气气氛下)	113
E3(氢气气氛下)	120
E4(氢气气氛下)	112
E5(氢气气氛下)	99
E6(氢气气氛下)	97
E7(氢气气氛下)	99
E8(氢气气氛下)	96
E9(氢气气氛下)	92
E10(氩气气氛下)	97
F1(氩气气氛下)	75
F2(不进行热处理)	15

从表 12 明确可知, 使用经氢气气氛下热处理的负电极的电池 E1 与使用经氩气气氛下热处理的负电极的电池 F1 和使用未经热处理的负电极的电池(F2)相比, 显示出改进的循环特性。这可能是因为氢气气氛下的热处理增强了铜箔、活性材料和铜箔之间的粘附性, 从而改进了集电能力。

实施例 23

本实施例研究了集电器的表面粗糙度 Ra 对循环特性的影响。

进行实施例 17 的方法, 不同的是表面粗糙度 Ra 为 0.2 微米的电解铜箔或表面粗糙度 Ra 为 0.1 微米的辊压铜箔代替表面粗糙度 Ra 为 0.5 微米的电解铜箔, 制成电池 E11 和 E12。按照和上述相同的方法评价这些电池的循环特性。各电池的循环寿命都由将电池 E1 视作 100 的指数表示。表 13 中, 还列出了电池 E1 的循环寿命。

表 13

电池	循环寿命
E1(表面粗糙度 Ra: 0.5 微米)	100
E11(表面粗糙度 Ra: 0.2 微米)	83
E12(表面粗糙度 Ra: 0.1 微米)	62

从表 13 明确可知, 使用表面粗糙度 Ra 在 0.2 微米以上的铜箔负电极的电池 E1 和 E11 表现出比使用表面粗糙度较小的铜箔负电极的电池 E12 更长的循环寿命。相信这说明了使用表面粗糙度 Ra 较大的金属箔作为集电器使金属箔、活性材料和铜粉之间的烧结更有效, 从而增强了它们之间的粘附性。

实施例 24

本实施例中, 研究了导电金属粉末的负载量对循环特性的影响。

进行实施例 17 的方法, 不同的是将每单位重量硅粉负载的片状铜粉量改为 1(铜粉为 50 重量%)、0.5(铜粉为 0.33 重量%)和 0.125(铜粉为 11.1 重量%), 制成电池 E13、E14 和 E15。为进行比较, 再进行实施例 17 的方法, 不同的是不用片状铜粉而只用硅粉, 制成电池 F3。

用和上述相同的方法评价这些电池的循环特性。其结果示于表 14。各电池的循环寿命都由将电池 E1 视作 100 的指数表示。

表 14

电池	循环寿命
E1(铜粉含量: 20 重量%)	100
E13(铜粉含量: 50 重量%)	145
E14(铜粉含量: 30.3 重量%)	124
E15(铜粉含量: 11.1 重量%)	90
F3(铜粉含量: 0 重量%)	31

从表 14 明确可知, 负电极含有片状铜粉的电池 E1 和 E13-15 比负电极不含片状铜粉的电池 F3 好得多的循环特性。相信这是因为加入铜粉增强了作为活性材料颗粒的硅粉颗粒之间的粘附性, 使硅粉颗粒周围形成固体导电网, 从

而增强了集电能力。

工业中的应用

根据本发明，提供了表现出高放电容量和优异循环特性的再充电式锂电池的负电极和再充电式锂电池。

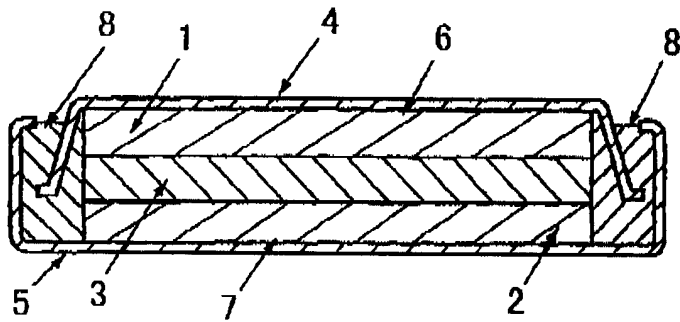


图 1

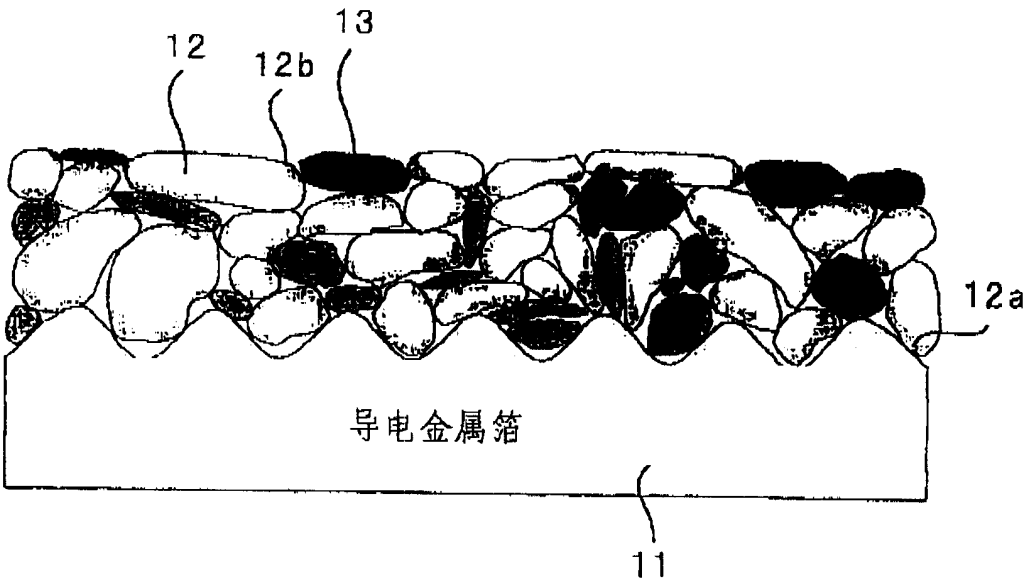


图 2

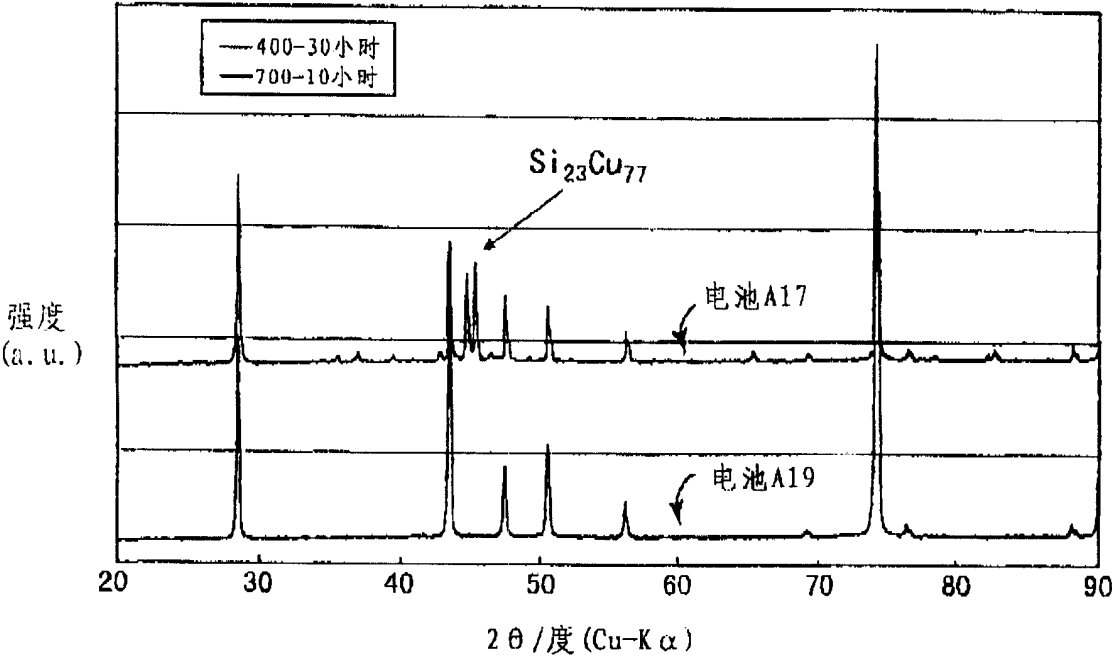
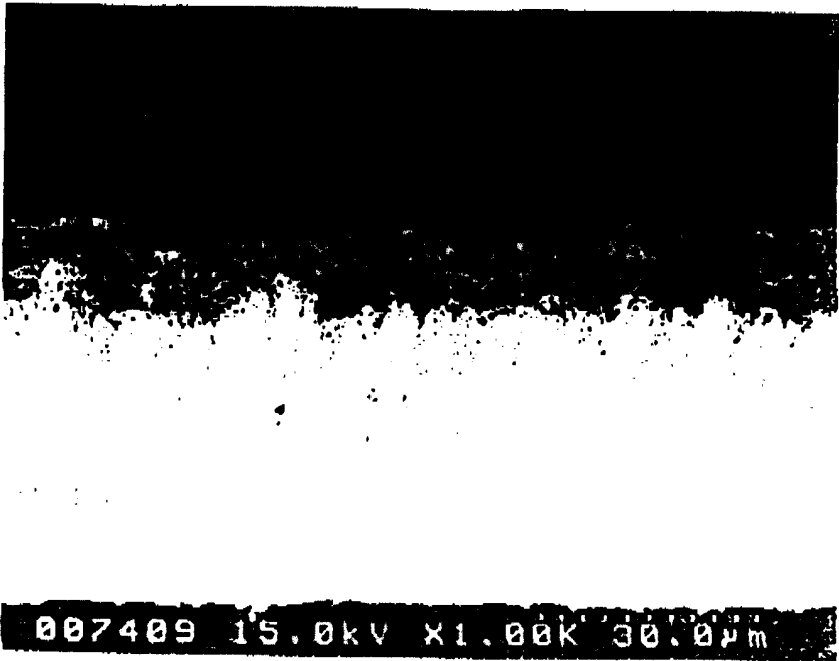


图 3



反射电子影像 ×1,000

图 4



反射电子影像 × 5,000

图 5

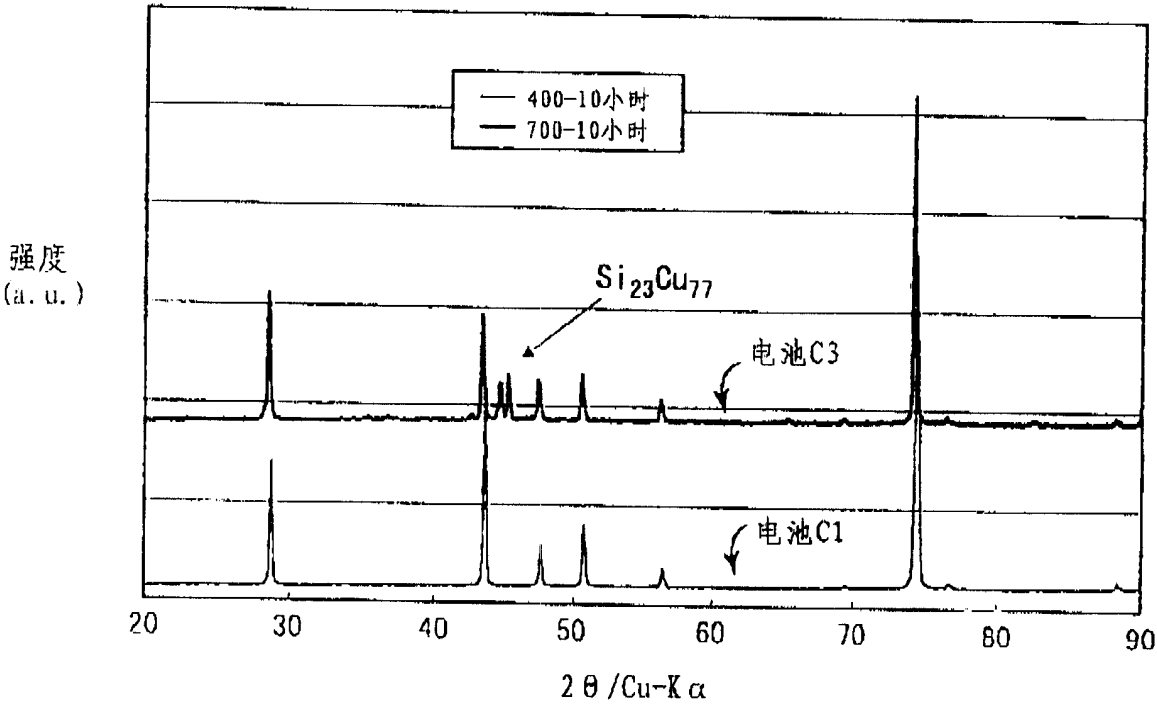


图 6