

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 4/02

H01M 4/36 H01M 10/40



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410064059.3

[43] 公开日 2005 年 2 月 2 日

[11] 公开号 CN 1574426A

[22] 申请日 2004. 6. 23

[21] 申请号 200410064059.3

[30] 优先权

[32] 2003. 6. 23 [33] JP [31] 177886/2003

[71] 申请人 索尼株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 井本浩

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 1 页

[54] 发明名称 阳极材料和用这种材料制造的电池

[57] 摘要

本发明提供了一种能够提高循环特性的阳极材料及采用该阳极材料的电池。将装在包装罐中的盘状阴极和装在包装盖中的盘状阳极与其间的隔板层叠。该阳极材料除了至少包含锡或硅之外，还包含铁合金或铁化合物。合金或化合物中铁的质量比为 15% 或更低。而且，合金或化合物最好还含有质量比低于 1500ppm 的铬。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种阳极材料，其除了至少包含锡(Sn)或硅(Si)之外，还包含铁(Fe)合金或铁化合物。
- 5 2. 根据权利要求 1 的阳极材料，其中所述合金或化合物中铁的质量比为 15%或更低。
3. 根据权利要求 1 的阳极材料，其中所述合金或化合物还包含质量比低于 1500ppm 的铬(Cr)。
4. 根据权利要求 1 的阳极材料，其中该阳极材料是由所述合金或化
- 10 物的粉末制成的。
5. 一种电池，包括：
 阴极；
 阳极；及
 电解液，其中所述阳极除了至少包含锡(Sn)或硅(Si)之外，还包含铁合
- 15 金或铁化合物。
6. 根据权利要求 5 的电池，其中所述合金或化合物中铁的质量比为 15%或更低。
7. 根据权利要求 5 的电池，其中所述合金或化合物还包含质量比低于 1500ppm 的铬(Cr)。
- 20 8. 根据权利要求 5 的电池，其中所述阳极是由所述合金或化合物的粉末制成的。

阳极材料和用这种材料制造的电池

5

技术领域

本发明涉及一种阳极材料和使用该阳极材料的电池，其中所述阳极材料是由至少包含锡(Sn)或硅(Si)的合金或化合物制成的。

背景技术

10 近年来，随着移动设备具有越来越高的性能和越来越多的功能，需要采用具有更高容量的二次电池作为移动设备的电源。符合该要求的二次电池是锂离子二次电池。但是，目前广泛使用的锂离子二次电池是用锂钴氧化物作为阴极，用石墨作为阳极，这种电池的容量已处于饱和状态，因此很难显著地提高其容量。

15 在这种情况下，作为能够实现更高容量的阳极材料，已经广泛地研究与锂形成合金的锡和硅及其合金。然而，它们还有以下问题。当它们在充放电期间与锂结合和分离时，它们会膨胀和收缩，因此当反复进行充放电时，它们会破裂成小碎片。因此它们的循环特性差。有鉴于此，已经试图通过添加不与锂形成金属间化合物的元素，来防止合金在充电时膨胀(例如，参见日本待审专利申请公开 Hei 6-325765 和 Hei 7-230800)。

20 然而，即使添加这样的元素，仍然存在循环寿命特性提高不充分的问题。

发明内容

25 鉴于上述情况，本发明的目的是提供一种能够提高循环特性的阳极材料及采用该阳极材料的电池。

根据本发明的阳极材料除了至少包含锡或硅之外，还包含铁合金或铁化合物。

根据本发明的电池包括阴极，阳极和电解液，其中所述阳极除了至少包含锡或硅之外，还包含铁合金或铁化合物。

30 在根据本发明的阳极材料和根据本发明的电池中，所述至少包含锡或硅的合金或化合物进一步包含铁，因此可以获得优异的循环特性。

通过下面的说明,本发明的其它目的、特征和优点将会更加显而易见。

附图说明

图1是根据本发明的实施方案的二次电池的截面图。

5

具体实施方式

现将参照附图更详细地说明本发明的优选方案如下。

举例来说,根据本发明实施方案的阳极材料包括合金或化合物的粉末,所述合金或化合物至少包含锡或硅,及至少一种非金属元素如氧(O)和硫(S)。10 在本说明书中,合金不仅是指包含有两种或多种金属元素的合金,而且还指包含有一种或多种金属元素以及一种或多种准金属元素的合金。就合金的组成而言,可以提及的有固溶体,低共熔混合物,金属间化合物,或是它们中的两种或多种共存。

合金或化合物的粉末充当阳极活性物质,且该粉末包含锡或硅,以便嵌15 入或脱出电极反应物质锂等,进而获得较高的容量。例如,就含锡合金而言,优选锡的质量比为40%或更高,就含硅合金而言,优选硅的质量比为10%或更高。当锡或硅的质量比低于上述值时,则不能获得更高的容量。

另外,合金或化合物粉末中含有铁,因而可以提高循环特性。铁的质量比优选为15%或更低,更优选为10%或更低,最优选为8%或更低。如果铁20 的质量比过高,则容量可能会降低。此外,优选铁的质量比为0.1%或更高。当铁的质量比过低时,则不能充分地提高循环特性。

而且,合金或化合物粉末中除了含有铁之外,最好还含有铬。当进一步包含铬时,循环特性可以得到更进一步的提高。铬的质量比低于1500ppm,25 优选为1000ppm或更低,而且优选为10ppm或更高,因为在这个范围内,循环特性可以得到更进一步的提高。

除了上述元素之外,合金或化合物粉末还可以包含其它元素。作为该元素的实例,优选不与锂形成金属间化合物的金属元素,它们当中,至少优选30 钴(Co)或铜(Cu),因为这样可以进一步改善循环特性。此外,在含非金属的合金和化合物中,更优选合金,因为合金能够获得更高的容量。

对形成合金或化合物的粉末的方法没有限制,例如各种雾化法(如气体雾化和水雾化法),机械形成法(如机械合金化、机械粉碎和球磨法),及蒸气

沉积法，而且这些形成方法中的一些可以组合使用。

例如，下面的电池中就使用了这种阳极材料。

图1示出了采用该实施方案之阳极材料的二次电池的截面图。该二次电池即所谓的硬币型电池并包括层叠物，该层叠物包括装在包装罐11中的盘状阴极12，装在包装盖13中的盘状阳极14，以及二者之间的隔板15。包装罐11和包装盖13的边缘部分通过绝缘垫片16填缝而密封。包装罐11和包装盖13是用金属如不锈钢和铝制成的。

阴极12包括例如阴极集电体12A和布置在阴极集电体12A上的阴极混合物层12B。阴极集电体12A是用金属箔如铝箔、镍箔或不锈钢箔制成的。阴极混合物层12B包含例如一种、两种或多种能够嵌入或脱出锂的阴极材料，并且如果必要的话，阴极混合物层12B还可以包含导电剂和粘合剂。能够嵌入或脱出锂的阴极材料的实例包括不含锂的金属硫化物和金属氧化物，例如硫化钛(TiS_2)、硫化钼(MoS_2)、硫化铌(NbSe_2)和氧化钒(V_2O_5)，含锂的锂复合氧化物，及高分子化合物如聚乙炔和聚吡咯。

其中，优选锂复合氧化物，因为可以获取更高的电势和更高的能量密度。作为这种锂复合氧化物的实例，可以提及化学式 Li_xMIO_2 或 Li_yMIPO_4 所示的锂复合氧化物。式中MI和MII分别代表一种或多种过渡金属，具体地，优选每个MI和MII包括选自钴、镍、锰中的至少一种。x和y的取值取决于电池的充放电状态，一般为 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 及 $0.05 \leq y \leq 1.10$ 。化学式 Li_xMIO_2 所示的锂复合氧化物的特定实例包括： LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_z\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ ($0 < z < 1$)和 LiMn_2O_4 。

举例来说，阳极14包括阳极集电体14A和布置在阳极集电体14A上的混合物层14B。阳极集电体14A是用金属箔如铜箔、镍箔或不锈钢箔制成的。

根据本发明的实施方案，混合物层14B包括阳极材料，及必要时的粘合剂如聚偏二氟乙烯。而且，除了根据所述实施方案的阳极材料之外，还可以包括任何其它阳极活性物质或其它材料导电剂。作为阳极活性物质，可以提及能够嵌入或脱出锂的碳质材料、金属氧化物或高分子化合物。碳质材料的实例包括非石墨化碳、人造石墨、天然石墨、各种热解碳、各种焦炭、各种石墨、各种玻璃碳、高分子有机化合物烧结体、碳纤维、活性炭和各种碳黑。其中，焦炭包括沥青焦碳、针形焦碳和石油焦炭。高分子有机化合物烧结体是酚醛树脂或呋喃树脂等高分子化合物在足够温度下加热碳化而成的。

而且,作为金属氧化物,可以提及化学式 $\text{SnO}_a (0.5 < a < 2)$ 所示的氧化锡;作为高分子化合物,可以提及对聚苯或聚噻吩。

隔板 15 将阴极 12 和阳极 14 隔离开,一方面使锂离子能够通过,另一方面防止因阴极 12 和阳极 14 的接触而导致的电流短路。隔板 15 可以由合成树脂如聚四氟乙烯、聚丙烯、聚乙烯的多孔隙膜制成,或者由无机材料如陶瓷无纺纤维制成的,并且可以具有这些多孔隙膜中的两种或多种层叠起来的结构。

隔板 15 用液体电解质溶液浸渍。电解质溶液包括溶剂和锂盐,其中锂盐是溶解于溶剂中的电解质盐。溶剂的实例包括碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、1,2-二甲氧基甲烷、1,2-二乙氧基甲烷、 γ -丁内酯、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、乙醚、环丁砜、甲基环丁砜、乙腈、丙腈、苯甲醚、醋酸酯、丁酸酯、丙酸酯。可以使用上述溶剂中的一种或者两种或多种的混合物。

锂盐的实例包括六氟磷酸锂(LiPF_6)、高氯酸锂(LiClO_4)、六氟砷酸锂(LiAsF_6)、四氟硼酸锂(LiBF_4)、三氟甲磺酸锂(LiCF_3SO_3)、二(三氟甲磺酰)亚胺化锂($(\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2)$)。以上所列举的锂盐中可以单独使用,也可以两种或多种混合使用。

当二次电池充电时,锂离子从阴极 12 中脱出,并通过电解质溶液嵌入阳极 14 中。当二次电池放电时,锂离子从阳极 14 中脱出,并通过电解质溶液嵌入阴极 12 中。在这里,阳极 14 包含合金或化合物的粉末,所述合金或化合物除了至少含有锡或硅之外,还含有铁,所以可以获得优良的循环特性。

举例来说,二次电池的制备步骤如下。

首先,例如,将阴极材料及必要时的导电剂和粘合剂混合,并将该混合物分散到分散介质如 N-甲基吡咯烷酮中,形成阴极浆液。接下来,用阴极浆液涂布阴极集电体 12A 并干燥,之后,压模该阴极浆液,形成阴极混合物层 12B,由此形成阴极 12。

此外,例如,将根据本发明实施方案的阳极材料及必要时的粘合剂混合,并将该混合剂分散到分散介质如 N-甲基吡咯烷酮中,形成阳极浆液。接下来,用阳极浆液涂布阳极集电体 14A 并干燥,之后,将压模该阳极浆液,形成阳极混合物层 14B,由此形成阳极 14。

接下来,例如,将阳极 14、浸有电解质溶液的隔板 15 和阴极 12 层叠,

并将它们装入包装盖 13 和包装罐 11 中,最后将包装盖 13 和包装罐 11 密封。由此,得到如图 1 所示的二次电池。

这样,在本发明的实施方案中,合金或化合物中除了至少含有锡或硅之外,还含有铁,因此可以提高循环特性。更具体地,当合金或化合物中铁的质量比为 15%或更低时,可以获得更高的循环特性。

而且,当合金或化合物粉末中除了铁之外,还含有质量比低于 1500ppm 的铬时,循环特性可以得到更进一步的提高。

实施例

下面将详述本发明的具体实施例。

(实施例 1-1~1-6)

首先,将锡粉、铜粉和铁粉按照表 1 所示的质量份混合成混合物,然后将该混合物熔化,并通过熔体纺丝法进行冷却以便固化,从而形成合金。接下来,收集所形成的合金并于研钵中粉碎,然后用筛子选出尺寸为 100 μm 或更小的粉碎合金,并用所得的粉末作为实施例 1-1~1-6 的阳极材料。测定实施例 1-1~1-6 中各阳极材料的尺寸分布,结果,实施例 1-1~1-6 中各阳极材料的尺寸分布为 5~100 μm ,平均颗粒尺寸为大约 30 μm 。

表 1

	合金成分			容量保持率 (%)
	锡 (wt%)	铜 (wt%)	铁 (wt%)	
实施例 1-1	60	39.9	0.1	76
实施例 1-2	60	39.7	0.3	75
实施例 1-3	60	37	3	75
实施例 1-4	60	32	8	74
实施例 1-5	60	30	10	72
实施例 1-6	60	25	15	70
对比例 1-1	60	40	0	68

此外,分别利用所得的实施例 1-1~1-6 的阳极材料,制备如图 1 所示的硬币型试验电池。首先,将 10 质量份所得的阳极材料、10 质量份作为阳极活性物质和导电剂的人造石墨、1 质量份作为粘合剂的聚偏二氟乙烯混合于作为分散介质的 N-甲基吡咯烷酮中,形成阳极浆液。接着,用刮条涂布机

将阳极浆液涂布在铜箔制成的阳极集电体 14A 上,然后在温度为 80℃ 的烘箱中蒸发 N-甲基吡咯烷酮,形成混合物层 14B。其后,将阳极集电体 14A 和混合物层 14B 冲压成直径为 15.0mm 的圆盘,制得阳极 14。此外,在阳极 14 中,阳极混合物层 14B 的质量大约为 50 mg。

5 接下来,将厚度为 1.0mm 的锂金属箔制成的阴极 12 卷曲在包装罐 11 上,并将多孔聚丙烯制成的隔板 15 和阳极 14 置于其上面,接着将电解质溶液注入包装罐 11 中,并通过垫片 16 将包装罐 11 和包装盖 13 密封。在所用电解质溶液是这样的混合物,其中包含等体积的碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯,且溶解有浓度为 1 mol/L 的六氟磷酸锂。试验电池的直径为 20mm,厚度为
10 1.6mm。

此外,对所形成的实施例 1-1~1-6 的各试验电池进行重复的充放电,并计算第 10 次放电容量与第 1 次放电容量的比例,作为容量保持率。结果如表 1 所示。在该评价中,将锂嵌入阳极 14 从而使试验电池电压下降的过程称为“充电”,相反过程称为“放电”。更具体地,充电和放电是按如下步骤
15 进行的。首先,以 1mA 的恒定电流进行充电,直到试验电池的电压达到 0 mV,然后以恒定的电压进行充电,直到电流值降到 0.05mA,接着以 1mA 的恒定电流进行放电,直到试验电池的电压达到 1.5V。

再者,作为对比例 1-1,按实施例 1-1~1-6 的情形制备阳极材料,只是锡粉和铜粉按表 1 所示的质量比例进行混合,并且不含铁粉。测定对比例 1-1
20 之阳极材料的尺寸分布,结果其分布为 5~100 μ m,且平均颗粒尺寸为大约 32 μ m。此外,利用对比例 1-1 的阳极材料制备硬币型试验电池,并计算其容量保持率,结果如表 1 所示。

如表 1 所示,与不含铁的对比例 1-1 相比,实施例 1-1~1-6 具有较高的容量保持率。换句话说,当合金粉中除了锡之外还含有铁时,其循环特性可
25 以得到提高。

此外,随着含铁率增大,其容量保持率的提高率会随之减小,且当铁的质量比为 8%或更小时,可以获得更高的容量保持率。换句话说,优选铁的质量比为 15%或更低,更优选为 10%或更低,最优选 8%或更低。

(实施例 2-1~2-2)

30 就实施例 2-1~2-2 而言,按实施例 1-1~1-6 那样形成阳极材料,只是合金粉末是以表 2 所示的质量份,通过混合锡粉、钴粉和铁粉,并实施机械合

金化而形成的。再者，作为实施例 2-1~2-2 的比较对象，对比例 2-1 的阳极材料是按实施例 2-1~2-2 那样制备的，只是其中的锡粉和钴粉按表 2 所示的质量比混合，且不含铁。

表 2

	合金成分			容量保持率 (%)
	锡 (wt%)	钴 (wt%)	铁 (wt%)	
实施例 2-1	60	35	5	70
实施例 2-2	60	25	15	65
对比例 2-1	60	40	0	61

5

实施例 2-1~2-2 和对比例 2-1 中的材料粉末颗粒大小分布确定为 1~50 μm ，其平均尺寸大约为 10 μm 。另外，使用实施例 2-1~2-2 和对比例 2-1 所制得的阳极材料，按照与实施例 1-1~1-6 相同的方法，制备出的硬币型试验电池，然后计算出其容量保持率。其结果如表 2 所示。

10 如表 2 所示，相对于不含铁的对比例 2-1 而言，实施例 2-1~2-2 获得了较高的容量保持率。换句话说，除了含有锡和铁之外，用钴来代替铜，可以获得更好的循环特性。

(实施例 3-1~3-5)

就实施例 3-1~3-5 而言，其阳极材料的制备与实施例 1-1~1-6 相同，除了按照表 3 所示的质量份，将锡粉、钴粉、铁粉和铬质量份混合在一起制成合金粉末。实施例 3-1~3-5 中的材料粉末颗粒大小分布为 5~100 μm ，其平均尺寸大约为 30 μm 。另外，使用实施例 3-1~3-5 所制得的阳极材料，按照与实施例 1-1~1-6 相同的方法，制备出的硬币型试验电池，然后计算出其容量保持率。其结果如表 3 所示，表 3 中还显示有实施例 1-3 和对比例 1-1 的测试值。

20

表 3

	合金成分				容量保持率 (%)
	锡 (wt%)	铜 (wt%)	铁 (wt%)	铬 (wt%)	
实施例 1-3	60	37	3	0	75
实施例 3-1	60	36.999	3	10	77

实施例 3-2	60	36.995	3	50	77
实施例 3-3	60	36.95	3	500	78
实施例 3-4	60	36.9	3	1000	75
实施例 3-5	60	36.85	3	1500	74
对比例 1-1	60	40	0	0	68

如表 3 所示，在实施例 3-2 和实施例 3-3 中含铬的质量比分别为 50ppm 和 500ppm，与不含锂的实施例 1-3 相比，获得了较高的容量保持率。另一方面，在实施例 3-5 中含铬的质量比分别为 1500ppm，其容量保持率低于实施例 1-3 中的。换句话说，发现当合金中除了含有锡、铁之外还含有质量比
5 低于 1500ppm 的铬时，其循环特性可以得到进一步的提高。另外，还发现含铬的质量比最好等于或小于 1000ppm，等于或大于 10ppm。

(实施例 4-1~4-2)

就实施例 4-1~4-2 和对比例 4-1 而言，其阳极材料的制备与实施例 1-1~1-6 相同，除了按照表 4 所示的质量份，将硅粉、铜粉、铁粉和铬质量
10 份混合在一起制成合金粉末。实施例 4-1~4-2 和对比例 4-1 中的材料粉末颗粒大小分布为 5~100μm，其平均尺寸大约为 30μm。另外，使用实施例 4-1~4-2 和对比例 4-1 所制得的阳极材料，并按照与实施例 1-1~1-6 相同的方法，制备出的硬币型试验电池，然后计算出其容量保持率。其结果如表 4 所示。

表 4

	合金成分				容量保持率 (%)
	硅 (wt%)	铜 (wt%)	铁 (wt%)	铬 (wt%)	
实施例 4-1	50	45	5	0	30
实施例 4-2	50	44.93	5	700	32
对比例 4-1	50	50	0	0	20

15

如表 4 所示，实施例 4-1 和实施例 4-2 与不含铁和铬的对比例 4-1 相比，获得了较高的容量保持率。另外，实施例 4-1 和实施例 4-2 相比较而言，可以很明显地看到实施例 4-2 中含有铬，从而获得了与实施例 4-1 相比较而言的较高的容量保持率。换句话说，发现硅合金和锡合金相同的是，如果硅合金中除
20 了含有铁之外还含有铬，那么其循环特性可以得到进一步的提高。

虽然借助实施方案和实施例将本发明进行了描述,但是本发明并不特别局限于这些实施例,并且可以进行不同的修改。例如,在实施方案和实施例中,所使用的电解质溶液是液体电解质;然而,其他任一种电解质都可以代替电解质溶液。电解质的实施例包括:胶体电解质~吸收有电解质溶液的高分子化合物;具有离子导电性的固体电解质;固体电解质和电解质溶液的混合物;固体电解质和胶体电解质的混合物。

就胶体电解质而言,是用不同的高分子化合物吸收电解质溶液后,形成的胶状物。高分子化合物的实施例包括:含有氟基的高分子化合物诸如聚偏二氟乙烯;偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物;含有醚基的高分子化合物诸如聚环氧乙烷;包括有聚环氧乙烷和聚丙烯腈的交联物。特别提到的是,就氧化还原而言,含有氟基的高分子化合物是最为合适的。

就固体电解质而言,是将电解盐分散到具有到离子电导性的高分子化合物中形成的固体高分子化合物,或者也可以使用离子导电玻璃、离子晶体或其他类似物体。就固体电解质中的高分子化合物而言,可使用的有:含有氟基的高分子化合物诸如聚偏二氟乙烯或像聚环氧乙烷的交联物;含有酯基的高分子化合物诸如像聚甲基丙烯酸酯;含有丙烯酸酯的高分子化合物;及其以上材料的混合物;或是以上材料的共聚物。另外,就无机固体电解质而言,可以使用的有:锂氮化合物;锂碘化合物;或其他类似物质。

另外,在本实施方案和实施例中,借助硬币型二次电池对本发明进行了描述。但是,本发明也适用于具有其他形状的电池诸如像圆柱形、纽扣形、三棱形,而且二次电池可以使用包裹式结构诸如薄片叠加,也可以使用其他结构诸如缠绕式结构。另外,在本实施方案和实施例中,对本发明被应用到二次电池的情况进行了描述;然而,本发明也可以被应用到其他任何电池上,诸如一次电池等。

另外,在以上对本实施方案和实施例的描述中,锂被当作活性电极元素使用;但是,本发明也适用于元素周期表中第I族的任何其它元素,诸如钠或钾;也适用于元素周期表中第II族的任何其它元素,诸如镁或钙;也适用于轻金属,诸如铝、锂;也适用于由以上元素所得的合金,所获得的效果是相同。这样,除了制备电池时对阴极活性物质、电解盐等的选择都取决于轻金属,采用上述元素形成电池的方案与本实施方案相同。

如上面所述,在根据本发明中的阳极材料和电池中,合金或化合物中除

了至少含有锡或硅之外，还含有铁，因此循环特性得到提高。

特别是，合金或化合物中含铁质量比为 15%或低于 15%时；或另外还含有铬，且其含铬质量比低于 1500ppm 时，循环特性可以得到进一步提高。

由以上描述的技术来看，本发明的明显修改和变型是可能的。因此在本发明从属权利要求的范围内进行与所述特定方式相比的其他方式是可以理解的。

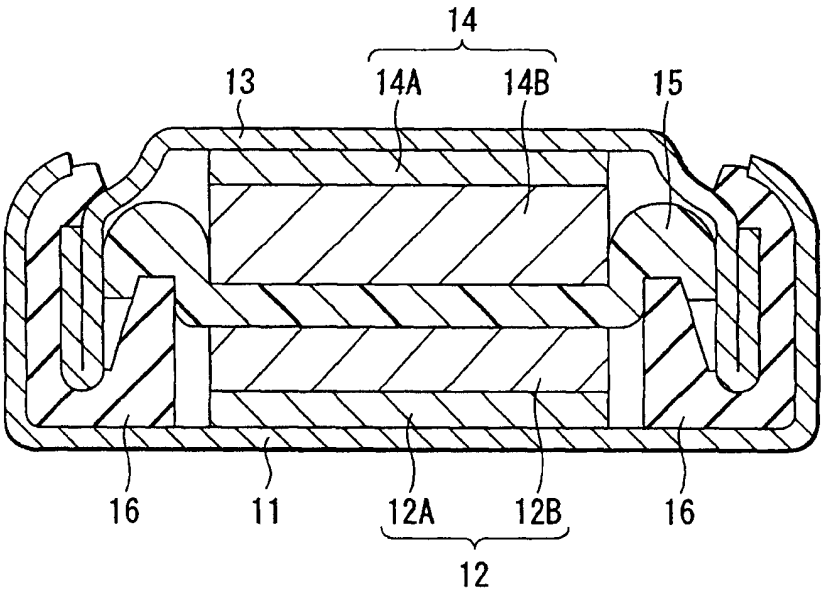


图1