

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 4/58 (2006.01)

H01M 10/40 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380100633.X

[45] 授权公告日 2009年6月10日

[11] 授权公告号 CN 100499220C

[22] 申请日 2003.10.30

[21] 申请号 200380100633.X

[30] 优先权

[32] 2002.11.1 [33] JP [31] 320162/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/013907 2003.10.30

[87] 国际公布 WO2004/040676 日 2004.5.13

[85] 进入国家阶段日期 2005.2.2

[73] 专利权人 三洋电机株式会社

地址 日本大阪

[72] 发明人 藤原丰树 木下晃 户出晋吾

藤本洋行 高桥康文 中根育朗

藤谷伸

[56] 参考文献

CN1262532A 2000.8.9

JP2002-298915A 2002.10.11

JP2002-319398A 2002.10.31

JP10-236826A 1998.9.8

JP2002-3193398A 2002.10.31

JP2002-100357A 2002.4.5

审查员 刘子晓

[74] 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司

代理人 龙淳

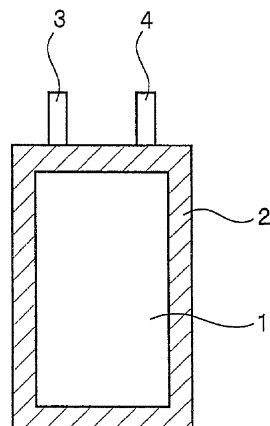
权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 6 页

[54] 发明名称

非水电解质二次电池

[57] 摘要

一种具有在内压升高时变形的外壳的密闭型非水电解质二次电池，其特征在于使用能够保存和释放锂的材料作为负极材料，并且使用含有 Ni 和 Mn 作为过渡金属并具有层状结构的锂过渡金属复合氧化物与钴酸锂作为正极材料。



1. 一种密闭的非水电解质二次电池，其具有在电池内压升高时变形的外壳，所述非水电解质二次电池的特征在于使用能够保存和释放锂的材料作为负极材料，并使用含有锂过渡金属复合氧化物和钴酸锂的混合物作为正极材料，所述的锂过渡金属复合氧化物中含有 Ni 和 Mn 作为过渡金属，具有层状结构并且含有氟。

2. 根据权利要求 1 所述的非水电解质二次电池，其特征在于所述的内压升高是由该电池保存时产生的气体所导致的。

3. 根据权利要求 1 所述的非水电解质二次电池，其特征在于所述的外壳至少部分由厚度为 0.5mm 或更低的铝合金或层压铝膜形成。

4. 一种非水电解质二次电池，其具有矩形形状并且包括各自具有矩形电极面的正负极，所述的非水电解质二次电池的特征在于使用能够保存和释放锂的材料作为负极材料，并使用含有锂过渡金属复合氧化物和钴酸锂的混合物作为正极材料，所述的锂过渡金属复合氧化物含有 Ni 和 Mn 作为过渡金属，具有层状结构并且含有氟。

5. 一种非水电解质二次电池，该电池中使用含有 Ni 和 Mn 作为过渡金属并且具有层状结构的锂过渡金属复合氧化物作为正极材料，并且具有当仅使用所述的锂过渡金属复合氧化物作为正极材料时，由该电池保存时产生的气体而导致膨胀的外壳；所述的非水电解质二次电池的特征在于使用含氟的锂过渡金属复合氧化物和钴酸锂的混合物作为正极材料。

6. 根据权利要求 1-5 中任意一项所述的非水电解质二次电池，其特征在于所述的锂过渡金属复合氧化物由化学式 $\text{Li}_a\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 表达，其中 a、x、y 和 z 是满足关系 $0 \leq a \leq 1.2$ 、 $x+y+z=1$ 、 $x>0$ 、 $y>0$ 、和 $z \geq 0$ 的数值。

7. 根据权利要求 1-5 中任意一项所述的非水电解质二次电池，其特征在于所述的锂过渡金属复合氧化物含有数量基本上相同的镍和锰。

8. 根据权利要求 1-5 中任意一项所述的非水电解质二次电池，其特征在于所述的锂过渡金属复合氧化物具有 $20\ \mu\text{m}$ 或更低的平均粒径。

9. 根据权利要求 1-5 中任意一项所述的非水电解质二次电池，其特征在于所述的钴酸锂具有 $10\ \mu\text{m}$ 或更低的平均粒径。

10. 根据权利要求 1-5 中任意一项所述的非水电解质二次电池，其特征在于所述的锂过渡金属复合氧化物和钴酸锂在将它们与粘合剂混合以制作正极前混合在一起。

11. 一种用于减少非水电解质二次电池在充电状态保存时产生气体的方法，该电池使用含有 Ni 和 Mn 作为过渡金属并且具有层状结构的锂过渡金属复合氧化物作为正极材料；所述方法的特征在于在含氟的锂过渡金属复合氧化物中混合钴酸锂。

非水电解质二次电池

技术领域

本发明涉及一种非水电解质二次电池。更具体的说，本发明涉及一种非水电解质二次电池，其中使用含有 Ni 和 Mn 的锂过渡金属复合氧化物作为正极材料。

技术背景

近年来，使用碳材料、金属锂或能够与锂形成合金的材料作为负极材料并且使用由 LiMO_2 (M 是过渡金属) 表达的锂过渡金属复合氧化物作为正极材料的非水电解质二次电池作为高能量密度二次电池已经受到人们的关注。

锂过渡金属复合氧化物的典型例子是锂钴复合氧化物 (钴酸锂: LiCoO_2)。这种复合氧化物作为非水电解质二次电池的正极活性材料已经被投入实际应用中。

然而，也已有研究含有 Ni 或 Mn 作为过渡金属的锂过渡金属氧化物作为正极活性材料的用途。例如，已经广泛研究了包含所有过渡金属 Co、Ni 和 Mn 的材料 (参见，例如，日本专利第 2,561,556 号和第 3,244,314 号以及动力能源杂志 90(2000) 176-181)，(Journal of Power Sources 9(2000) 176-181)。

有报道，在那些含有 Co, Ni 和 Mn 的锂过渡金属复合氧化物中，含有相同百分组成的 Ni 和 Mn 的材料，例如，由化学式 $\text{LiMn}_x\text{Ni}_x\text{Co}_{(1-2x)}\text{O}_2$ 表示的材料，甚至在充电状态 (高氧化态) 下显示出非常高的热稳定性 (电化学与固态快报 (Electrochemical and Solid-State Letters) 4(12) A200-A203 (2001))。

还有报道，上述含有百分组成基本相同的 Ni 和 Mn 的复合氧化物，显示出大约 4V 的电压，与 LiCoO_2 相比的大电容和优良的充-放电效率 (日本特许专利公报第 2002-42813 号)。因此，当使用含有 Co, Ni 和 Mn 并且具有层状结构的锂过渡金属复合氧化物作为电池正极材料时，

由于其在充电过程中高的热稳定性，预计该电池可取得明显的可靠性改进。

下面将要说的，本发明也使用了前述锂过渡金属复合氧化物和钴酸锂的混合物作为正极材料。这种混合物作为纽扣式电池正极材料的使用在本领域是公开的（日本特许专利公报第 2002-100357 号）。

本申请发明人研究了使用前述含有 Co, Ni 和 Mn 的锂过渡金属复合氧化物作为正极活性材料的锂二次电池的性能特性，并由此发现当电池以充电状态在超过如便携式电话在汽车中实际使用情况的高温下保存时，其估计为 80°C，可能因正极和电解质溶液之间发生反应而产生气体，使得具有供便携式电话或类似物使用的构造的电池膨胀。例如，发现使用薄壁铝合金或层压铝膜作为外壳的电池显示出巨大膨胀和明显恶化，例如，当其保存时电池容量明显降低。

发明内容

本发明的目的是提供一种使用如上所述的锂过渡金属复合氧化物作为正极材料，并且当其在高温条件下以充电状态保存时，能够将气体产生降低到防止膨胀的程度并且改进其高温保存特性的非水电解质二次电池。

本发明提供一种具有随电池内压升高而变形的外壳的密闭型非水电解质二次电池。其特征为，该电池使用了能够保存和释放锂的材料作为负极材料，以及含有锂过渡金属复合氧化物和钴酸锂的混合物作为正极材料。该锂过渡金属复合氧化物中含有 Ni 和 Mn 作为过渡金属，并且还具有层状结构。

根据本发明，在锂过渡金属复合氧化物中混合钴酸锂，减少了高温下以充电状态保存时电池中产生的气体从而防止了电池膨胀并且改进了电池的高温保存性能。日本特许专利公报第 2002-100357 号公开了一种使用锂过渡金属复合氧化物和钴酸锂的混合物作为正极材料的锂二次电池。然而，此参考文献未公开钴酸锂的掺入减少了高温下以充电状态保存时电池中产生的气体。此外，在日本特许专利该公报第 2002-100357 号说明的实施方案中，显示了纽扣式电池的构造。未提供关于使用内压升高时以膨胀方式变形的外壳的公开内容。

在本发明中，电池保存过程中产生的气体使电池的内压升高。相信该气体是在保存过程中通过锂过渡金属复合氧化物和电解质溶液间的反应产生的，如下述参考实施例的解释。

在正负极均具有矩形电极表面并且该非水电解质二次电池具有矩形形状的情况下，电池保存过程中产生的气体显示出在电极间存在的趋势。

根据本发明另一方面的非水电解质二次电池具有矩形形状并且包括各自具有矩形电极表面的正负极。其特征为，该电池使用可以保存和释放锂的材料作为负极材料，以及含有锂过渡金属复合氧化物和钴酸锂的混合物作为正极材料。该锂过渡金属复合氧化物中含有 Ni 和 Mn 作为过渡金属并且还具具有层状结构。

正负极可以某种方式装配以提供矩形电极表面。例如，相对的正负极可以与它们之间的隔离层一起被卷起成为扁平形状。其间带有隔离层的相对的正负极可以被折叠成矩形形状。另一种选择，各自具有矩形形状的正负极可以被插入其间的隔离层分层。

根据本发明另外一个方面的非水电解质二次电池是使用含有 Ni 和 Mn 作为过渡金属并且具有层状结构的锂过渡金属复合氧化物作为其正极材料，并且具有当仅使用锂过渡金属复合氧化物作为正极材料时以膨胀方式变形以响应在该电池保存过程中产生的气体的外壳的密闭型非水电解质二次电池。其特征为，该电池使用锂过渡金属复合氧化物和钴酸锂的混合物作为正极材料。

在本发明中，内压升高时变形的外壳可以至少部分由例如厚度为 0.5mm 或更低的铝合金或层压铝膜形成。在本发明中，层压铝膜指具有层压在铝箔相对表面上的塑料膜的层状膜。这种塑料膜的典型例子是聚丙烯和聚乙烯膜。此外，外壳的至少一部分可以由厚度为 0.3mm 或更低的铁合金形成。当电池内压升高时，这样设计的外壳在由上述材料形成的部分以膨胀的方式变形。

在本发明中，锂过渡金属复合氧化物优选是由化学式 $\text{Li}_a\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 表达的锂过渡金属复合氧化物（其中 a、x、y 和 z 是满足关系 $0 \leq a \leq 1.2$ ， $x+y+z=1$ ， $x>0$ ， $y>0$ 和 $z \geq 0$ 的数值）。更优选镍和锰的量基本相同，即化学式中 x 和 y 的值基本相同。在该锂过渡金

属复合氧化物中，在充电过程中镍具有电容大和热稳定性低的性质，在充电过程中锰具有电容低和热稳定性高的性质。因此，优选含有基本相同数量的镍和锰以使镍和锰代表性的性质获得最佳平衡。

在以上化学式中， x 、 y 和 z 更优选落在以下范围内： $0.25 \leq x \leq 0.5$ ， $0.25 \leq y \leq 0.5$ 和 $0 \leq z \leq 0.5$ 。

相信更均匀的锂过渡金属复合氧化物和钴酸锂的混合物更有效地防止了电池的膨胀和保存恶化。因此，优选锂过渡金属复合氧化物和钴酸锂具有小粒径。具体的说，钴酸锂优选具有 $10 \mu\text{m}$ 或更小的平均粒径，锂过渡金属复合氧化物优选具有 $20 \mu\text{m}$ 或更小的粒径。其平均粒径可以通过激光衍射粒径分布测量装置来测量。

在本发明中还优选锂过渡金属复合氧化物和钴酸锂在其与粘合剂混合形成浆料或正极混合物前混合在一起。

在本发明中，锂过渡金属复合氧化物和钴酸锂优选以重量比（锂过渡金属复合氧化物：钴酸锂）4:6-9.5:0.5，优选 5:5-8:2 混合。

在本发明另外的方面，提供了一种减少使用锂过渡金属复合氧化物作为正极材料的非水电解质二次电池以充电状态保存时产生的气体的方法。其特征为，在锂过渡金属复合氧化物中混合钴酸锂。

使用锂过渡金属复合氧化物作为正极材料的非水电解质二次电池以充电状态在高温下保存时产生大量气体的机理目前并不清楚。因此，为何钴酸锂的混合有效地减少气体的产生的详细资料也不清楚。然而可以认为与其中混合的钴酸锂的接触降低了该锂过渡金属复合氧化物的催化表面活性。还可以认为掺入的钴酸锂限制或阻碍了前体的生成，例如，当电解质溶液分解时生成的 HF。

在本发明中，更优选锂过渡金属复合氧化物中含有氟。在该锂过渡金属复合氧化物中包含氟进一步减少了该二次电池在高温下以充电状态保存时产生的气体，从而进一步降低了电池膨胀并且进一步改进了电池的高温保存性能。

锂过渡金属复合氧化物的氟含量优选在 100ppm 至 20,000ppm 之间。如果氟含量过低，则可能无法充分提供减少气体产生的效果。另一方面，过高的氟含量可能相反地影响正极的放电特性。

有各种方法将氟包含在锂过渡金属复合氧化物中。根据一种典型

方法，在配制提供锂过渡金属复合氧化物时向原料中加入氟化合物。这种氟化合物可以由 LiF 举例说明。

锂过渡金属复合氧化物中存在的氟的数量可以通过离子计测量。

为何包含氟可有效地减少气体产生的详细资料不清楚。可以设想当电池充电时，正极材料氧化以将过渡金属（Ni 或 Mn）转化至更高的氧化态并且该过渡金属在活性材料表面起到催化作用以产生气体，如果此时在正极活性材料中包含氟，氟引起过渡金属氧化态的改变从而减少气体的产生。

在本发明中，任何材料可以用作负极，只要其能够保存和释放锂并且通常用作非水电解质二次电池的负极。有用的例子包括石墨材料，金属锂和可与锂形成合金的材料。可与锂形成合金的材料例子包括硅、锡、锗和铝。

任何已知用作锂二次电池和其它非水电解质二次电池的电极能够用于本发明中的非水电解质二次电池。电解质溶剂的类型没有被特别指定，并且可以由含有环状碳酸酯和链状碳酸酯的混合溶剂举例说明。环状碳酸酯的例子包括碳酸亚乙酯、碳酸异丙烯酯、碳酸异丁烯酯和碳酸亚乙烯酯。链状碳酸酯的例子包括碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯。以上列出的任意环状碳酸酯与例如 1,2-二甲氧基乙烷或 1,2-二乙氧基乙烷的醚溶剂联合使用也提供一种有用的混合溶剂。

电解质溶质的类型没有被特别指定。电解质溶质的例子包括 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 和 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ 及其混合物。

附图的简要说明

图 1 是根据本发明的一个实施方案所构造的锂二次电池的平面图；

图 2 是显示保存实验后充电时根据本发明实施例 1 中电池负极（顶面）状况的视图。

图 3 是显示保存实验后充电时根据本发明实施例 1 中电池负极（背面）状况的视图；

图 4 是显示保存实验后充电时比较例 2 中电池负极（顶面）状况

的视图；

图 5 是显示保存实验后充电时比较例 2 中电池负极（背面）状况的视图；

图 6 是显示保存实验前比较例 2 中电池状况的视图；

图 7 是显示保存实验后比较例 2 中电池状况的视图；

图 8 是三电极杯形电池（beaker cell）的剖面示意图；

图 9 是保存实验前比较例 2 中电池正极的 XRD 图谱；以及

图 10 是保存实验后比较例 2 中电池正极的 XRD 图谱。

本发明的最佳实施方式

下面通过实施例方式更详细地说明本发明。应认识到以下实施例仅仅举例说明本发明的实施方式，但并不限制本发明。可以进行适当的改变和修改而不会脱离本发明范围。

实验 1

（实施例 1）

（ $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ 的制备）

将 LiOH 和由 $\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}(\text{OH})_2$ 表达的共沉淀氢氧化物，在 Ishikawa 自动研钵（Ishikawa automated mortar）中混合，其中 Li 与所有过渡金属的摩尔比达到 1: 1，然后在 1000°C 下在环境大气中热处理 20 小时。热处理后，生成物被磨碎以获得具有大约 $5\ \mu\text{m}$ 的平均粒径并且由 $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ 表达的锂过渡金属复合氧化物。

（钴酸锂（ LiCoO_2 ）的制备）

LiOH 和 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 在 Ishikawa 自动研钵中混合，其中 Li 与 Co 的摩尔比达到 1: 1，然后在 1000°C 下在环境大气中热处理 20 小时。热处理后，生成物被磨碎以获得具有大约 $5\ \mu\text{m}$ 平均粒径的 LiCoO_2 。

（正极的制作）

以上获得的 $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ 和 LiCoO_2 以重量比 1: 1 在 Ishikawa 自动研钵中混合以获得正极活性材料。该正极活性材料、作为导电剂的碳以及作为粘合剂的聚偏氟乙烯以 90: 5: 5 的重量比（活性材料: 导电剂: 粘合剂）相混合，被加到作为分散剂的 N-甲基-2-吡咯

烷酮中，然后捏和制备正极浆料。所制备的浆料被涂到作为集电器的铝箔上，干燥，然后使用压延辊压延。随后接上导电接头完成正极的制作。

（负极的制作）

作为负极活性材料的人造石墨和作为粘合剂的苯乙烯-丁烯橡胶被加到作为增稠剂的羧甲基纤维素的水溶液中，其中活性材料、粘合剂和增稠剂的重量比达到 95: 3: 2。将所得的混合物捏和以制备负极浆料。所制备的浆料被涂到作为集电器的铜箔上，干燥然后使用压延辊压延。随后接上导电接头完成负极的制作极。

（电解质溶液的制备）

1mol/L 的 LiPF_6 溶解在含有体积比为 3: 7 的碳酸亚乙酯（EC）和碳酸甲乙酯（EMC）的混合溶剂中以制备电解质溶液。

（电池的构造）

将以上制作的正负极以插入隔离层的方式装配，卷起然后被压成扁平以提供一组电极。在氩保护气氛下的手套式操作箱中，该组电极被插入 0.11mm 厚的铝层压外壳中。注入电解质溶液后，该外壳被密封。

图 1 是例证所构造的锂二次电池 A1 的平面图。在该锂二次电池中，铝层压外壳 1 在外边缘加热密封以形成密闭部分 2。正极导电接头 3 和负极导电接头 4 从外壳 1 向上延伸。该电池以 3.6mm 厚、3.5cm 宽和 6.2cm 长的尺寸构建。所构造的电池具有 3.74mm 的初始厚度。

（实施例 2）

除 $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ 和 LiCoO_2 以重量比 7: 3 混合外，按照实施例 1 中制作正极的程序，构造锂二次电池 A2。所构造的电池具有 3.68mm 的初始厚度。

（比较例 1）

除排除 $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ 并仅使用 LiCoO_2 作为正极活性材料外，按照实施例 1 中制造正极的程序，构造锂二次电池 X1。所构造的电池具有 3.67mm 的初始厚度。

（比较例 2）

除排除 LiCoO_2 并仅使用 $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ 作为正极活性材料外，按照实施例 1 中制造正极的程序，构造锂二次电池 X2。所构造的

电池具有 3.80mm 的初始厚度。

（高温保存性能的评估）

所构造的锂二次电池 A1、A2、X1 和 X2 各自在室温下以 650mA 的恒定电流充电至电压为 4.2V，在 4.2V 的恒定电压下进一步充电至电流值为 32mA，然后以 650mA 的恒定电流放电至电压为 2.75V，从而测量出保存前该电池的放电容量（mAh）。

然后，该电池在室温下以 650mA 的恒定电流充电至电压为 4.2V，在 4.2V 的恒定电压下进一步充电至电流值为 32mA，然后在 85°C 的恒温浴中保存 3 小时。保存后该电池在室温下冷却 1 小时，然后测量电池的厚度。将所测量的厚度与初始厚度进行比较以确定厚度的增加量（mm）和增加百分比（%），该增加量和增加百分比作为各电池保存后膨胀的评估。各电池保存后的电池膨胀评估结果如表 1 所示。写在各括号（）中的电池膨胀值代表电池膨胀比率（=厚度增值/初始厚度×100）。此外，该估算值为基于其各自的锂过渡金属复合氧化物含量，由锂过渡金属复合氧化物含量为 0% 的电池 X1 和锂过渡金属复合氧化物含量为 100% 的电池 X2 的实际测量电池膨胀值估算的电池 A1 和 A2 膨胀值。

表 1

	电池	正极活性材料中 $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ 的含量 (重量份)	高温保存后电池膨胀	
			测量值 (mm)	估计值 (mm)
比较例 1	X1	0	0.18 (4.9%)	0.18 (4.9%)
实施例 1	A1	50	0.85 (22.7%)	1.52 (40.6%)
实施例 2	A2	70	1.69 (45.9%)	2.05 (55.7%)
比较例 2	X2	100	2.85 (75.0%)	2.85 (75.0%)

从表 1 中所列结果清楚可见，实施例 1 和 2 中的电池 A1 和 A2 高温保存后测量膨胀值低于估算膨胀值，其中在这些电池中在锂过渡金属复合氧化物中混合了钴酸锂。也就是说，其证明了在锂过渡金属复合氧化物中混合钴酸锂使该两个电池的测量膨胀值低于由其各自的锂过渡金属氧化物含量估算的值，因此降低了高温保存后的电池膨胀。

然后，保存后的各个电池在室温下以 650mA 的恒定电流放电至 2.75V 的电压以测量残余容量 (mAh)。残余容量除以保存前放电容量以给出保留率。

在测量残余容量后，该电池以 650mA 的恒定电流充电至 4.2V 的电压，在 4.2V 的恒定电压下进一步充电至 32mA 的电流值，然后以 650mA 的恒定电流放电至 2.75V 的电压以测量恢复容量。恢复容量除以保存前放电容量以给出恢复率。

根据上述程序测量的各电池的保存前放电容量、残余容量、保留率、恢复容量和恢复率在表 2 中列出。

表 2

	电池	正极活性材料中 $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ 的含量 (重量份)	保存前放 电容量 (mAh)	残余容量 (mAh) (保留率)	恢复容量 (mAh) (恢复率)
比较例 1	X1	0	652.2	602.0 (92.3%)	619.5 (95.0%)
实施例 1	A1	50	660.6	609.1 (92.2%)	626.8 (94.9%)
实施例 2	A2	70	690.2	579.8 (84.0%)	599.8 (86.8%)
比较例 2	X2	100	673.0	483.8 (71.9%)	506.3 (75.2%)

如表 2 中显而易见的，实施例 1 中的电池 A1 表现出可与比较例 1 中的电池 X1 相比的保留和恢复率。这清楚地证明了根据本发明在锂过渡金属氧化物中混合钴酸锂，导致高温保存性能的改进。

(保存实验后负极状况的观察)

观察实施例 1 中电池 A1 和比较例 2 中电池 X2 保存实验后负极的状况。明确地说，在保存实验后，各电池以 650mA 的恒定电流充电至 4.2V 的电压，在 4.2V 的恒定电压下进一步充电至 32mA 的电流值，然后将其拆散取出负极进行观察。图 2 和 3 均显示了实施例 1 中的负极。图 2 显示其顶面而图 3 显示其背面。图 4 和 5 均显示了比较例 2 中的负极。图 4 显示其顶面而图 5 显示其背面。

由图 2-5 之间的比较清楚可见, 在保存实验中巨大膨胀的经历后, 充电的比较例 2 中的电池, 被观察到有部分变为金色 (图中为白色), 其中包括许多剩下的未反应黑色部分。相信这种未反应黑色部分的形成是由于保存过程中产生的气体所导致的, 该气体存在于电极间并且扰乱在与其接触的电极部分发生的反应。

另一方面, 在根据本发明的实施例 1 中电池充电负极部分没有观察到未反应部分。这证明了充电反应均匀发生。

由前述可知, 根据本发明在锂过渡金属复合氧化物中混合钴酸锂, 减少了保存过程中产生的气体, 允许充电反应均匀发生并防止了高温保存后电池性能恶化。

图 6 是保存实验前比较例 2 中电池的照片。图 7 是保存实验后比较例 2 中电池的照片。由图 6 和 7 之间的比较清楚可见, 保存实验导致电池外壳膨胀。

(实施例 3)

除 $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ 和 LiCoO_2 以重量比 90: 10 在 Ishikawa 自动研钵中混合以制备正极活性材料外, 按照实施例 1 的程序, 构造锂二次电池 A3。所构造的电池具有 3.66mm 的初始厚度。

(实施例 4)

除以含有 7,900ppm 氟的 $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ 代替 70wt% 的 $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ 外, 按照实施例 3 的程序, 构造锂二次电池 A4。所构造的电池具有 3.71mm 的初始厚度。

含氟锂过渡金属复合氧化物根据以下程序制备。

(含氟锂过渡金属复合氧化物的制备)

LiOH 、 LiF 和由 $\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}(\text{OH})_2$ 表达的共沉淀氢氧化物, 在 Ishikawa 自动研钵中混合, 其中 Li 与所有过渡金属的摩尔比达到 1: 1, 然后在 1000°C 下在环境大气中热处理 20 小时, 以使锂过渡金属复合氧化物的氟含量达到大约 8,000ppm。热处理后, 生成物被磨碎以获得由 $\text{Li Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}(\text{OH})_2$ 表达的含氟锂过渡金属复合氧化物。所得的锂过渡金属复合氧化物具有 $0.33\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积。

称量 10mg 所得的锂过渡金属复合氧化物, 加入到 100ml 的 20wt% 盐酸水溶液中, 然后在大约 80°C 下加热 3 小时, 以使该锂过渡金属

复合氧化物在其中溶解。使用氟离子计测量所得溶液中的氟 (F) 量。结果, 发现该锂过渡金属复合氧化物中含氟量为 7,900ppm。

(使用含氟锂过渡金属复合氧化物作为唯一正极活性材料的电池的构造)

除使用以上制备的含氟锂过渡金属复合氧化物作为唯一正极活性材料外, 按照实施例 1 的程序, 构造锂二次电池 X3。所构造的电池具有 3.69mm 的初始厚度。用与上述相同的方式测量高温保存后该电池的膨胀, 并确定为 0.52mm。

(高温保存性能的评估)

用与实施例 1 中相同的方式评估以上所构造的各锂二次电池 A3 和 A4 的高温保存性能。各电池高温保存后膨胀的测量和估算值如表 3 所示。电池 A4 高温保存后膨胀的估算值是由电池 X1、X2 和 X3 高温保存后膨胀的测量值计算的。在表 4 中, 列出了保存前放电容量、残余容量、保留率、恢复容量和恢复率。

表 3

	电池	正极活性材料中 $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ 的含量 (重量份)	高温保存后的电池膨胀	
			测量值 (mm)	估算值 (mm)
实施例 3	A3	90	1.92 (52.5%)	2.58 (70.5%)
实施例 4	A4	90	0.92 (24.8%)	1.12 (30.2%)

表 4

	电池	正极活性材料中 $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ 的含量 (重量份)	保存前放 电容量 (mAh)	残余容量 (mAh) (保留率)	恢复容量 (mAh) (恢复率)
实施例 3	A3	90	648.6	531.1 (81.9%)	547.6 (84.4%)
实施例 4	A4	90	657.4	586.8 (89.3%)	603.2 (91.7%)

如表 3 和 4 中所示结果清楚可见, 在锂过渡金属复合氧化物中包含氟可进一步防止电池膨胀并且进一步改进高温保存性能。

在实施例 4 中，锂过渡金属复合氧化物和钴酸锂的重量比设为 9:1。然而，如果该重量比被设为 1:1，将进一步改善减少气体产生的效果，进一步防止电池膨胀，并且进一步改进高温保存性能。

根据本发明使用含有锂过渡金属复合氧化物和钴酸锂的混合物作为正极材料，减少了电池在高温下以充电状态保存时产生的气体，防止电池膨胀并且降低了由于高温保存导致的电池性能恶化。

参考实验 1

在本实验中，使用以 0.5mm 厚的铝合金板（Al-Mn-Mg 合金，JIS A3005，弹性极限应力 14.8kgf/mm^2 ）制成的铝合金罐作为外壳构造锂二次电池。在仅使用锂过渡金属复合氧化物作为正极活性材料的情况下，这种外壳的使用被确信导致保存实验后电池膨胀。

（参考电池 1 的构造）

使用上述包含铝合金罐的外壳。仅使用 LiCoO_2 作为正极活性材料。该电池以 6.5mm 厚，3.4cm 宽和 5.0cm 长的尺寸构建。其它方面按照实施例 1 的程序构造锂二次电池 Y1。所构造的电池具有 6.01mm 的初始厚度。

（参考电池 2 的构造）

使用上述包含铝合金罐的外壳。仅使用 $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ 作为正极活性材料。该电池以 6.5mm 厚，3.4cm 宽和 5.0cm 长的尺寸构建。其他方面按照实施例 1 的程序构造锂二次电池 Y2。所构造的电池具有 6.04mm 的初始厚度。

（高温保存后电池膨胀的评估）

以上所构造的各电池在室温下以 950mA 的恒定电流充电至 4.2V 的电压，在 4.2V 的恒定电压下进一步充电到 20mA 的电流值，然后在 85℃ 下的恒温浴中保存 3 小时。保存后的电池在室温下冷却 1 小时然后测量电池厚度。高温保存后的电池膨胀以实验 1 中相同方式估算。估算结果如表 5 中所示。

表 5

	电池	正极活性材料中 $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ 的含量 (重量份)	高温保存后的电 池膨胀
参考电池 1	Y1	0	0.25 (4.2%)
参考电池 2	Y2	100	1.42 (23.5%)

由表 5 中明显可见，单独使用锂过渡金属复合氧化物的电池 Y2，在高温保存后，显示出 1.42mm 的巨大电池膨胀。这证明即使该外壳包含 0.5mm 厚的铝合金罐，由于内压升高也会发生变形。当使用这种外壳时，预计本发明的应用，例如在锂过渡金属复合氧化物中混和钴酸锂，可减少高温保存中产生的气体并且导致电池膨胀的明显降低。

参考实验 2

为研究比较例 2 中电池保存恶化的主要原因，在保存实验后将该电池分解，恢复的正极接受以下实验。

(电极性能实验)

构造图 8 所示的三电极杯形电池，使用以上恢复的正极作为工作电极，金属锂作为对电极和参比电极，并且通过在含有碳酸亚乙酯(EC)和碳酸甲乙酯(EMC)的混合溶剂(EC/EMC=3/7(体积比))中溶解 1mol/L 的 LiPF_6 制备电解质溶液。如图 8 中所示，工作电极 11、反电极 12 和参比电极 13 浸入电解质溶液 14 中。

所构造的电池在 $0.75\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下充电至 4.3V(对 Li/Li^+) 然后在 $0.75\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下放电至 2.75V(对 Li/Li^+) 以确定电极活性材料的每克容量(mAh/g)。然后，所构造的电池在 $0.75\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下充电至 4.3V(对 Li/Li^+)，然后在 $3.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下放电至 2.75V(对 Li/Li^+) 以确定电极活性材料的每克容量(mAh/g)。此外，当该电池在 $0.75\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下放电时，由以下方程计算平均电极电势。保存实验前的正极也接受相同的实验以比较该正极在保存前和保存后的性能。

$$[\text{平均电极电势(V 对 Li/Li}^+)] = [\text{放电过程中重量能量密度(mWh/g)}] \div [\text{单位重量容量(mAh/g)}]$$

放电电流密度为 $0.75\text{mA}/\text{cm}^2$ 的充放电实验的结果在表 6 中列出。
 放电电流密度为 $3.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 的充放电实验的结果在表 7 中列出。

表 6

比较例 2 中正极	放电容量 (mAh/g)	能量密度 (mWh/g)	平均电极电势 (V 对 Li/Li^+)
保存实验前	158.3	602.8	3.807
保存实验后	155.6	589.3	3.787

表 7

比较例 2 中正极	放电容量 (mAh/g)	$3.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 与 $0.75\text{mA}/\text{cm}^2$ 的放电容量比
保存实验前	145.8	92.1
保存实验后	143.5	92.2

由表 6 和 7 中明显可见, 该正极保存前后性能特性没有明显差异。
 因此相信高温保存中正极活性材料或正极不发生恶化。

(保存后和保存前 XRD 图谱的测量)

使用 $\text{Cu-K}\alpha$ 射线作为辐射源对如上所述保存后恢复的正极(放电状态)以及保存实验前的正极进行 X-射线衍射(XRD)测量。测量结果如图 9 和 10 所示。图 9 显示了保存实验前的 XRD 图谱。图 10 显示了保存实验后的 XRD 图谱。由图 9 和 10 之间的比较明显可见, 保存实验前后的 XRD 图谱几乎不变。因此相信保存实验前后正极活性材料的结构保持不变。

由以上可知, 相信电池保存恶化既不是基于正极活性材料的结构改变也不是基于电极恶化, 但可归于保存过程中产生的气体, 该气体停留在电极间并且导致不均匀的充放电反应。因此, 根据本发明可以减少保存过程中产生的气体从而防止电池保存过程中的性能恶化。

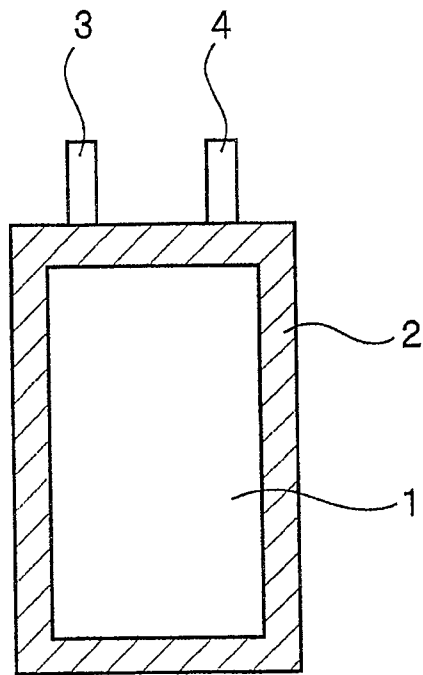


图1

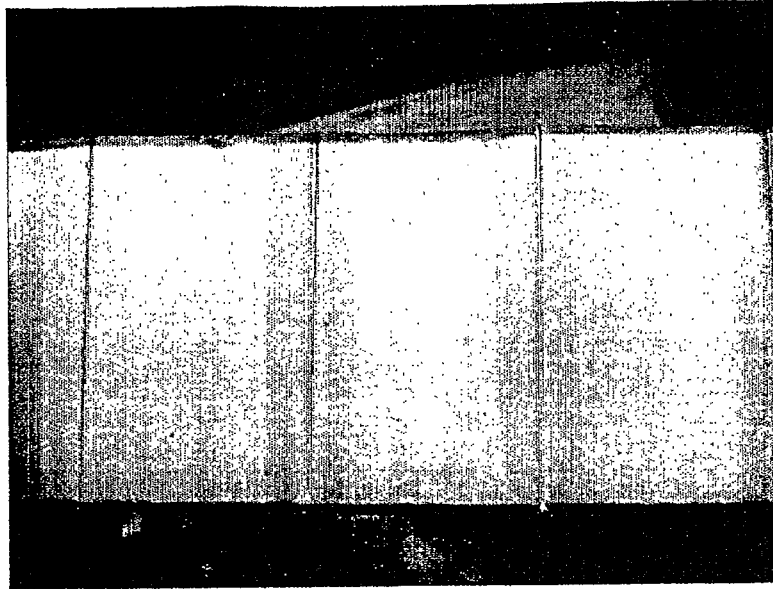


图2

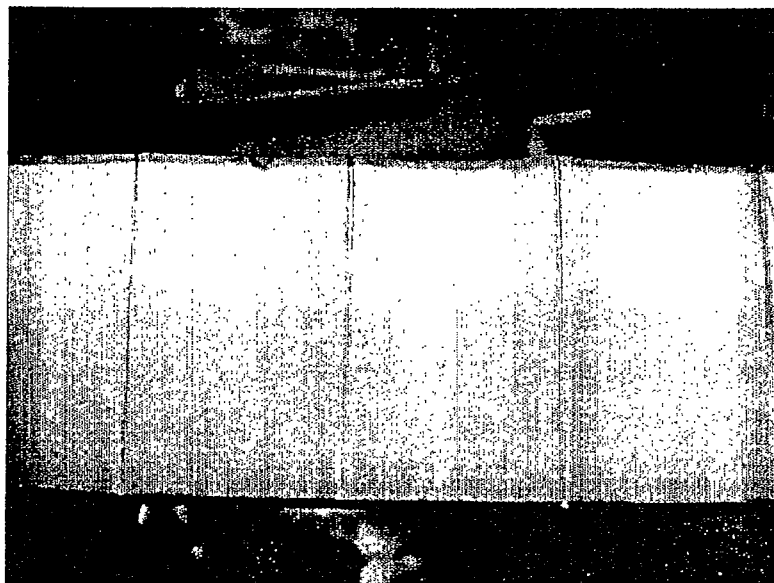


图3

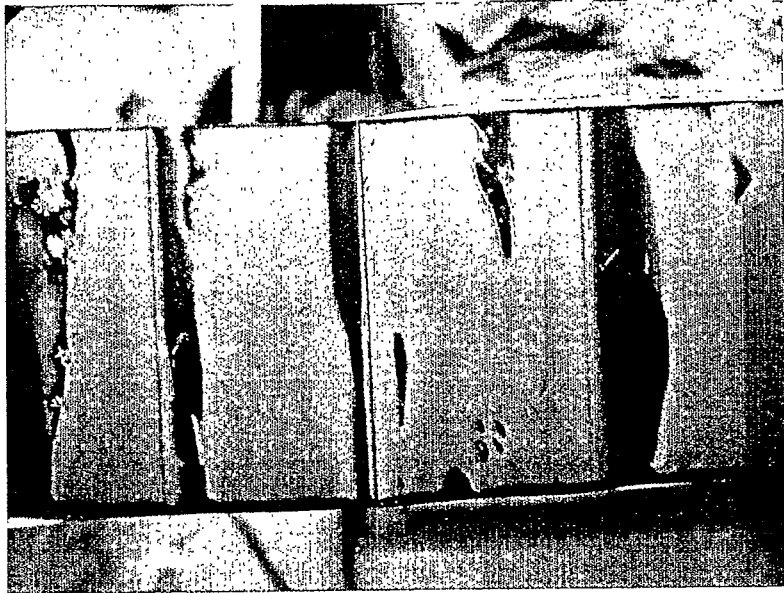


图4



图5

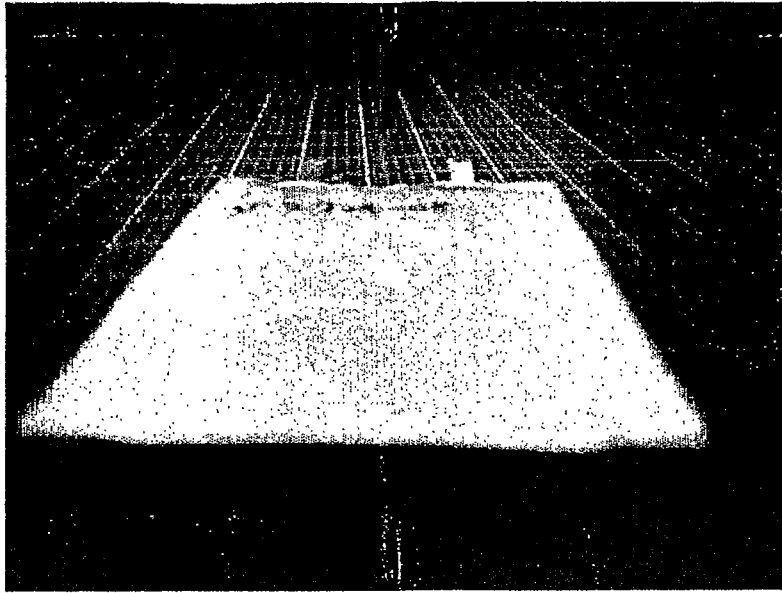


图6

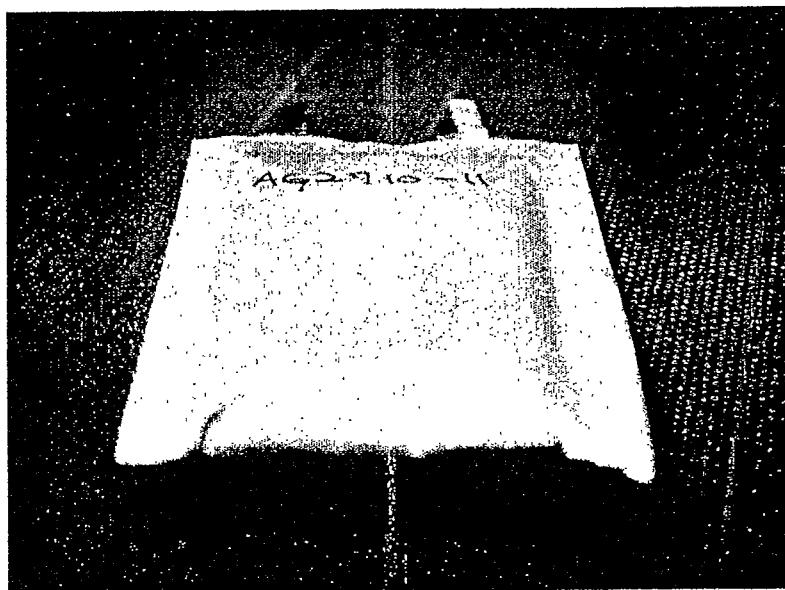


图7

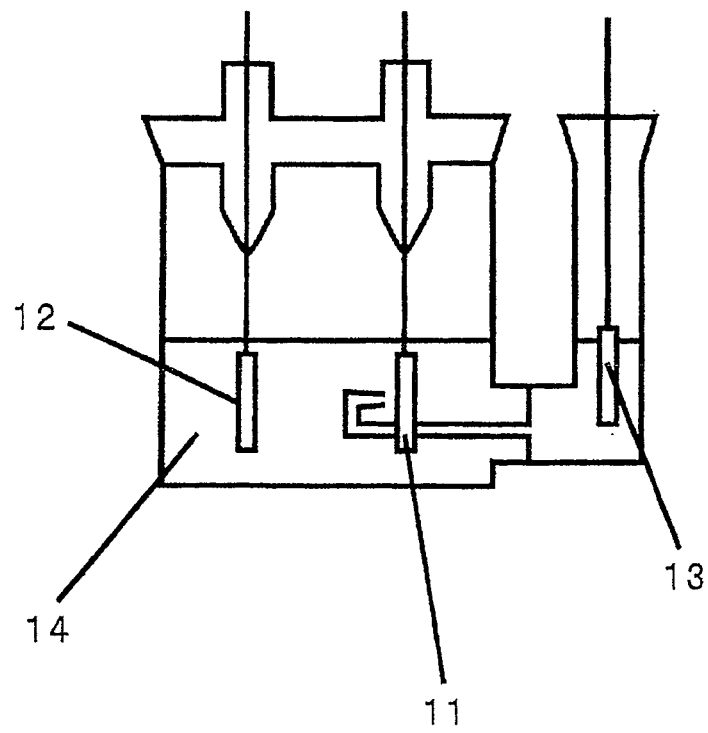


图8

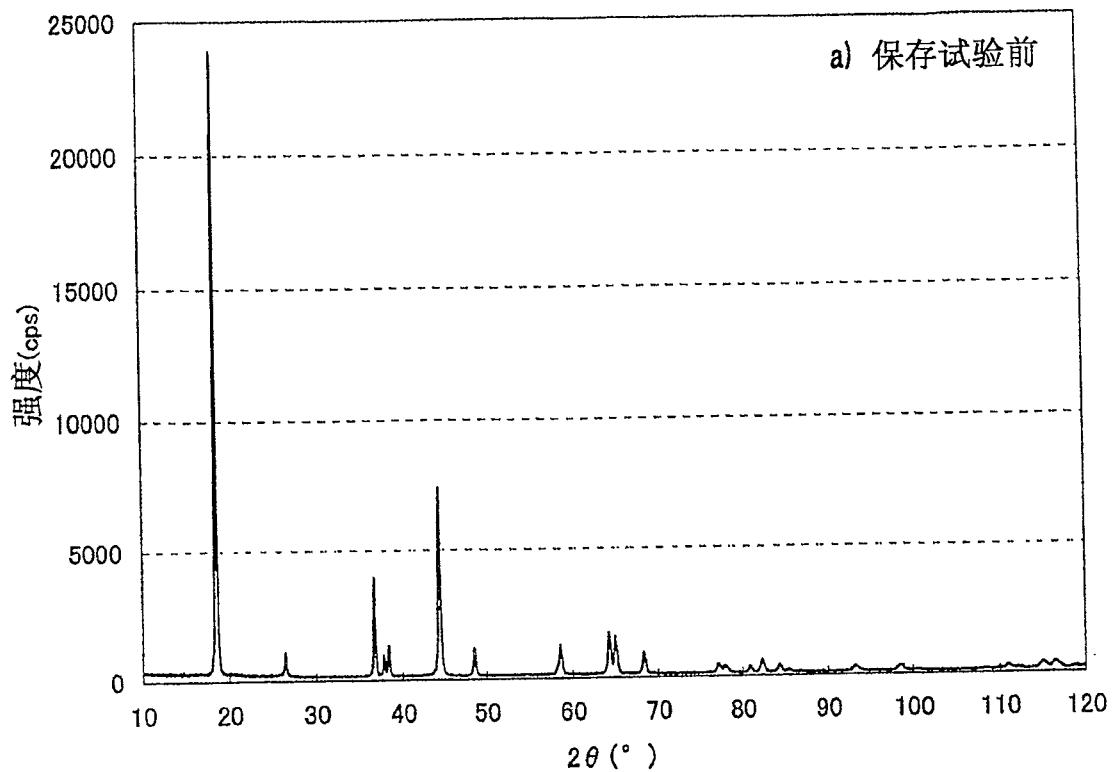


图9

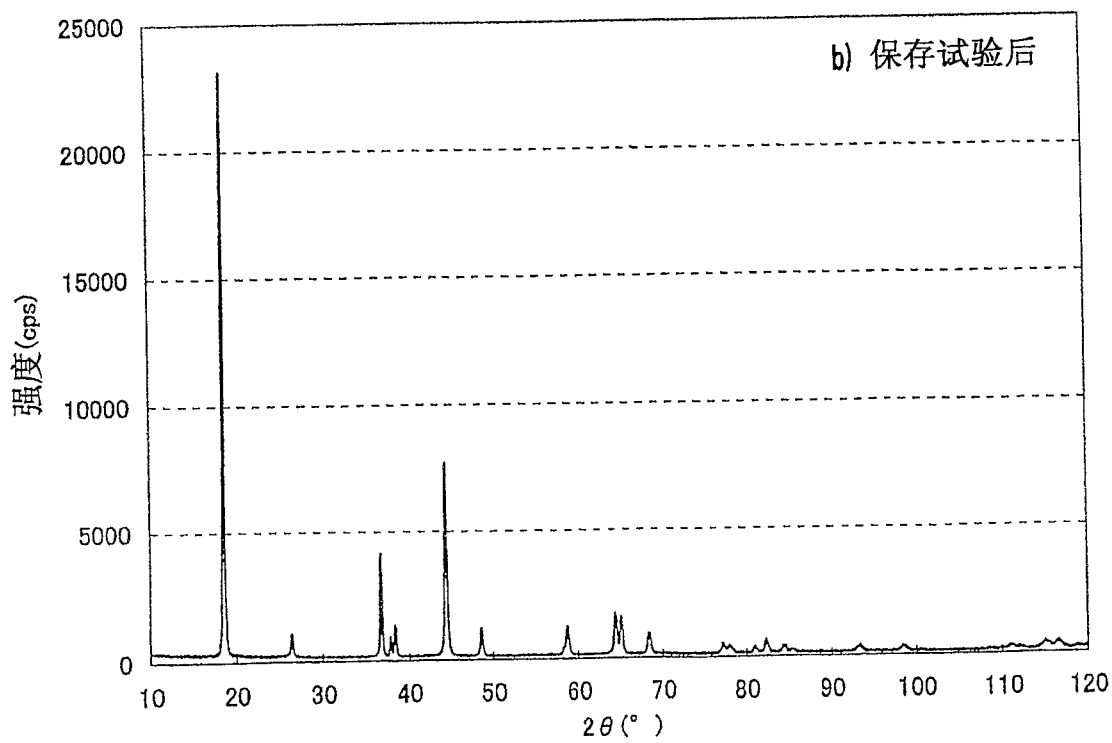


图10