

[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 200610172547.5

[51] Int. Cl.

H01M 4/58 (2006.01)

H01M 4/48 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 10/40 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年5月13日

[11] 授权公告号 CN 100487961C

[22] 申请日 2006.12.31

[21] 申请号 200610172547.5

[30] 优先权

[32] 2006.1.25 [33] JP [31] 2006-016131

[73] 专利权人 NEC 东金株式会社

地址 日本宫城县

[72] 发明人 野口健宏 松宇正明 笠原龙一

沼田达治 坂内裕

[56] 参考文献

EP0615296A1 1994.9.14

CN1412872A 2003.4.23

CN1619866A 2005.5.25

JP2001-210326A 2001.8.3

审查员 刘永欣

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 陈平

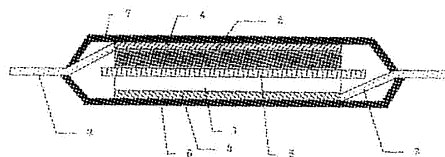
权利要求书1页 说明书14页 附图1页

[54] 发明名称

锂二次电池

[57] 摘要

本发明的一个目的是提供可以在不降低电池中的下限电压的情况下达到更高容量和更长寿命的锂二次电池。在本发明中，使用由下述通式(I)表示的化合物作为阴极活性材料并且使用由下述通式(II)表示的化合物作为阳极活性材料； $Li_{a1}(Ni_{x1}Mn_{2-x1-y1}M1_{y1})O_4$ (I)，其中M1是Ti、Si、Mg和Al中的至少一种，a1满足 $0 \leq a1 \leq 1$ ，x1满足 $0.4 \leq x1 \leq 0.6$ 并且y1满足 $0 \leq y1 \leq 0.4$ ；和 $Li_{a2}M2_{1-y2}M3_{y2}O_z$ (II)，其中M2是Si和Sn中的至少一种；M3是Fe、Ni和Cu中的至少一种，a2满足 $0 \leq a2 \leq 5$ ，y2满足 $0 \leq y2 < 0.3$ 并且z2满足 $0 < z2 < 2$ 。



1. 一种锂二次电池, 所述锂二次电池包含作为阴极活性材料的由下述通式(I)表示的化合物和作为阳极活性材料的由下述通式(II)表示的化合物;



其中 M1 是 Ti、Si、Mg 和 Al 中的至少一种, $a1$ 满足 $0 \leq a1 \leq 1$, $x1$ 满足 $0.4 \leq x1 \leq 0.6$ 并且 $y1$ 满足 $0 \leq y1 \leq 0.4$; 和



其中 M2 是 Si 和 Sn 中的至少一种; M3 是 Fe、Ni 和 Cu 中的至少一种, $a2$ 满足 $0.5 \leq a2 \leq 2.5$, $y2$ 满足 $0 \leq y2 < 0.3$ 并且 $z2$ 满足 $0 < z2 < 2$ 。

2. 如权利要求 1 所述的锂二次电池, 其中在通式(II)中, $y2$ 满足 $0.05 \leq y2 < 0.3$ 。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的锂二次电池, 其中在通式(I)中, M1 至少包含 Ti, 并且 $y1$ 满足 $0 < y1 \leq 0.4$ 。

锂二次电池

技术领域

本发明涉及用于锂二次电池的活性材料及与此的锂二次电池，特别是涉及一种用于实现高能量密度并且延长循环寿命的方法。

背景技术

具有大容量、小尺寸的特性的锂二次电池已经广泛地用作蜂窝式电话、笔记本电脑等的电源。本文中，“锂二次电池”是其中阴极和阳极的每一个包含能够插入并且释放锂离子的活性材料的电池，并且其通过锂离子在电解质中的迁移而工作。用作阳极活性材料的材料包括能够插入并且释放锂离子的那些，例如碳材料以及 Li 和能够和 Li 形成合金的金属材料例如 Al。

用于锂二次电池的阴极活性材料的实例包括层状结构材料如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 。这些材料具有等于或大于 150 mAh/g 的放电容量和相对 Li 为 3.7 V 至 4.0 V 的平均放电电位的特性。阴极活性材料的其它实例包括由 LiMn_2O_4 代表的尖晶石结构材料。这些材料具有约 110 mAh/g 的放电容量和相对 Li 约 4.0 V 的平均放电电位，表明了比层状结构材料的能量密度低的能量密度，但是由于包含 Mn 作为主要组分和在充电过程中更高的热稳定性而具有更低成本的优点。研究了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的应用， $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 具有与 LiMn_2O_4 相同的结构并且具有更高的充电/放电电位。所述材料具有约 135 mAh/g 的放电容量和相对 Li 约 4.6 V 的平均放电电位，在能量密度方面等于例如 LiCoO_2 。其它在高压工作的阴极活性材料的实例包括 LiCoPO_4 、 LiCoMnO_4 和 LiCrMnO_4 ，但是这些的任一种具有过高电位，从而随着电解质的分解遭遇到电池容量的降低。

另一方面，作为锂二次电池中的阳极活性材料，在具有高能量密度的锂二次电池中主要使用石墨，但是需要进一步增加能量密度。作为用于提

高容量的阳极活性材料，报导了 Si、Sn 及它们的合金，Si 氧化物、Sn 氧化物、Li-Co 氮化物等。这些阳极活性材料具有比石墨更高的充电/放电电位并且具有对 Li 为 0.2 至 2.5 V 的平均放电电位。因此，存在低于常规电池的电池放电电压的问题。特别是，当使用这些阳极活性材料的任何一种时，在电池中的工作电压的下限降低，使得在常规电池中使用的电压范围内，不利地降低容量。

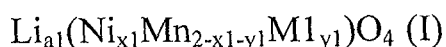
这些高容量的阳极活性材料还具有循环性能方面的问题。日本专利申请公开号 2001-210326 公开了能够在高电位充电/放电的阴极活性材料和高容量阳极活性材料的组合。然而，因为没有完全优化阴极和阳极活性材料的组成，存在提高容量和循环性能的空间。日本专利申请公开号 2003-197194 描述了使用 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.35}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_4$ 等的实施例，但是需要具有还更高容量的电池。日本专利号 3010226 描述其中将金属元素加入到阳极活性材料中的实施例，但是为了平衡电池中的高容量和更长的寿命，必须优化阴极和阳极活性材料的组合以及它们的组成。

因此，在锂二次电池中仍然存在提高容量的问题。

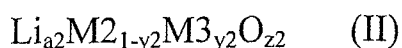
因而，本发明的一个目的是提供可以在不降低电池中的下限电压 (lower voltage) 的情况下达到更高容量和更长寿命的锂二次电池。

发明内容

本发明提供一种锂二次电池，其包含作为阴极活性材料的由下述通式(I)表示的化合物和作为阳极活性材料的由下述通式(II)表示的化合物；



其中 M1 是 Ti、Si、Mg 和 Al 中的至少一种，a1 满足 $0 \leq a1 \leq 1$ ，x1 满足 $0.4 \leq x1 \leq 0.6$ 并且 y1 满足 $0 \leq y1 \leq 0.4$ ；和



其中 M2 是 Si 和 Sn 中的至少一种；M3 是 Fe、Ni 和 Cu 中的至少一种，a2 满足 $0 \leq a2 \leq 5$ ，y2 满足 $0 \leq y2 < 0.3$ 并且 z2 满足 $0 < z2 < 2$ 。

提供其中在通式(II)中 a2 满足 $0.5 \leq a2 \leq 2.5$ 的锂二次电池。

提供其中在通式(II)中 y2 满足 $0.05 \leq y2 \leq 0.3$ 的锂二次电池。

提供其中在通式(II)中 y2 满足 $0.05 \leq y2 \leq 0.3$ 的锂二次电池。

本发明尝试在电池中达到高能量密度并且确保它的循环寿命。

在现有技术中，使用 Si 或 Sn 作为阳极活性材料以增加能量密度的电池具有降低工作电压的问题。当使用 Si 或 Sn 时，充电/放电电位范围相对 Li 为 0.1 至约 2.5V，并且即使在 1.0 V 至 2.5 V 的范围内，也存在等于或大于总数的 10%的充电/放电容量。另一方面，当使用 LiCoO_2 或 LiMn_2O_4 作为阴极活性材料时，阴极充电/放电电位为约 3.6 V 至 4.0 V，以致当与上述阳极活性材料的任一种组合时，电池最终大体上具有低于 3V 的充电/放电范围。因为将常规锂电池的工作电压范围设计为具有约 3V 的下限并且还将工作装置优化到该范围，所以等于或高于 3 V 的放电容量变成基本上有效的容量，而不能预期显著增加基本容量。此外，电池电压的降低直接与能量密度的降低相关。

因为本发明使用在相对 Li 等于或高于 4.5 V 的电位范围内具有高容量的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 以保持高的电池工作电压，所以可以有效地增加能量密度，从而提供即使在常规电池的电压范围内也确保高容量并且延长其寿命的电池。

在通式(I)中， $0.4 \leq x_1 \leq 0.6$ 的 x_1 范围导致在等于或高于 4.5 V 的电位范围内的更高的放电容量，以致可以有效地增加基本的电池容量。此外，当在通式(I)中的 y_1 满足 $0 < y_1 \leq 0.4$ 并且 M1 包含 Al、Mg、Si 或 Ti 代替 Mn 时，可以在保持高容量的同时进一步提高循环性能。此外，可以使用由 Li 和 Si 或 Sn 组成的复合氧化物作为阳极活性材料，以使循环性能令人满意，并且当以小于 30 原子%的范围包含 Ni、Fe 和 Cu 时，进一步提高了循环性能。它们的组合可以提供具有高容量和高能量密度的电池。

本发明的第一种效果是：对于紧凑并且重量轻的锂二次电池，可以增加容量。本发明的第二种效果是：即使在增加容量时，也可以提供具有相等的电压范围的锂二次电池。第三种效果是：即使在增加容量时，也可以提供具有延长的循环寿命的锂二次电池。

附图说明

图 1 是根据本发明的锂二次电池的横截面图；和

图 2 是根据本发明在实验实施例 1 中制造的锂二次电池的放电曲线。

具体实施方式

将描述根据本发明的锂二次电池的实施方案。

根据本发明的锂二次电池包含：作为主要元件，包含含锂金属化合物作为阴极活性材料的阴极和包含能够插入并且释放锂的阳极活性材料的阳极，其中将隔板夹在所述阴极和所述阳极之间，以防止在它们之间的电连接，并且将所述阴极和所述阳极浸入到锂离子传导电解质中。将这些封装到电池壳中。当在阴极和阳极之间施加电压时，锂离子从阴极活性材料中得到释放并且插入到阳极活性材料中，从而导致充电状态。在将阴极和阳极电连接到电池外部时，与充电相反，锂离子从阳极活性材料中得到释放并且插入到阴极活性材料中导致放电。

在本发明中，使用由下述通式(I)表示的化合物作为阴极活性材料：



其中 M1 是 Ti、Si、Mg 和 Al 中的至少一种，a1 满足 $0 \leq a1 \leq 1$ ，x1 满足 $0.4 \leq x1 \leq 0.6$ 并且 y1 满足 $0 \leq y1 \leq 0.4$ 。

在通式(I)中，a1 最初是约 1 并且当通过充电释放 Li 离子时，a1 降低。相反地，当从充电状态通过放电插入 Li 离子时，a1 增加。在电池的充电/放电中，这些反应可逆地发生。在充电/放电过程中，a1 在 $0 \leq a1 \leq 1$ 的范围内变化。

在由通式(I)表示的化合物中，x1 满足 $0.4 \leq x1 \leq 0.6$ 以确保高容量。这应该是因为具有 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 或接近的组成的阴极活性材料在相对 Li 为 4.5V 的电位范围内具有平坦和高容量的充电/放电曲线。在通式(I)中，x1 优选满足 $0.45 \leq x1 \leq 0.55$ 。

在由通式(I)表示的化合物中，Mn 元素可以被另一种元素 M1 的代替。在通式(I)中，y1 满足 $0 \leq y1 \leq 0.4$ 。M1 是 Ti、Si、Mg 和 Al 中的至少一种。给定量的 Mn 元素可以被另一种元素 M1 代替，以在保持高容量的同时提高循环性能。因此，在通式(I)中，y1 优选满足 $0 < y1 \leq 0.4$ ，更优选满足 $0.02 \leq y1 \leq 0.2$ 。当 M1 包含 Ti 时，上述效果更显著。

将描述用于制备阴极的方法。

用于阴极活性材料的 Li 原料的实例包括锂盐如 Li_2CO_3 、LiOH、 LiNO_3

和 Li_2SO_4 ; 和 Li_2O 。其中, 优选 Li_2CO_3 和 LiOH , 因为它们对过渡金属材料是高活性的, 并且在煅烧过程中 CO_3 或 OH 基团分别以 CO_2 或 H_2O 的形式气化, 从而对阴极活性材料不产生负面作用。Ni 原料的实例包括 NiO 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 NiSO_4 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 。Mn 原料的实例包括 Mn 氧化物如电解二氧化锰(EMD)、 Mn_2O_3 和 Mn_3O_4 ; MnCO_3 ; 和 MnSO_4 。Ti 原料的实例包括 Ti 氧化物如 Ti_2O_3 和 TiO_2 ; Ti 碳酸盐; Ti 氢氧化物; Ti 硫酸盐; 和 Ti 硝酸盐。Mg 原料的实例包括 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。Al 原料的实例包括 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。Si 原料的实例包括 SiO 和 SiO_2 。

将这些原料以得到需要的金属组成比率这样的量称重, 并且在研钵或球磨机中粉碎和混合。可以将混合的粉末在空气、Ar 或氧气中, 在 500°C 至 1200°C 的温度煅烧以得到阴极活性材料。更高的煅烧温度对于使每一种元素扩散是适宜的, 但是太高的煅烧温度可能导致氧损耗或者活性材料的聚集以致失去粉末形态, 从而在使用它作为电池的阴极活性材料时可能对性能产生负面影响。因此, 煅烧温度适宜是约 500°C 至 900°C 。此外, 优选在氧气气氛下进行煅烧以避免氧损耗。

由此得到的阴极活性材料的比表面积适宜为等于或大于 $0.01 \text{ m}^2/\text{g}$ 并且等于或小于 $3 \text{ m}^2/\text{g}$, 优选等于或大于 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 并且等于或小于 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 。这是因为越大的比表面积需要越多的粘合剂, 这对电极中的容量密度不利, 并且太小的比表面积可能减少在电解质和活性材料之间的离子传导。阴极活性材料的平均颗粒尺寸优选等于或大于 $0.1 \mu\text{m}$ 并且等于或小于 $50 \mu\text{m}$, 更优选等于或大于 $1 \mu\text{m}$ 并且等于或小于 $20 \mu\text{m}$ 。在电极沉积过程中, 太大的颗粒尺寸可能在电极层中导致不规则如凹凸不平。太小的颗粒尺寸可能导致沉积电极的粘附性差。

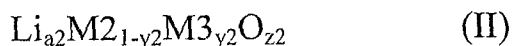
将由此得到的阴极活性材料与导电性赋予材料组合, 并且通过粘合剂以膜的形式涂覆到阴极集电极上以得到阴极。导电性赋予材料的实例包括碳材料如乙炔黑、碳黑、石墨和纤维碳; 金属材料如 Al; 和导电性氧化物粉末。所述粘合剂的实例包括聚偏 1,1-二氟乙烯。所述阴极集电极可以是包含 Al 或 Cu 作为主要组分的金属膜。

所述导电性赋予材料的含量优选是约 0.5 重量%至 30 重量%(相对于阴极活性材料、导电性赋予材料和粘合剂的总量), 并且所述粘合剂的含量是

约 1 重量%至 10 重量%(相对于阴极活性材料、导电性赋予材料和粘合剂的总量)。太小比率的导电性赋予材料和粘合剂可能导致差的电导率和电极的分离。太大比率的导电性赋予材料和粘合剂可能导致单位电池重量的容量的降低。因此, 阴极活性材料的含量优选为 70 重量%至 98.5 重量%(相对于阴极活性材料、导电性赋予材料和粘合剂的总量), 更优选为 85 重量%至 97 重量%(相对于阴极活性材料、导电性赋予材料和粘合剂的总量)。太小比率的阴极活性材料对电池中的能量密度不利。太大比率的阴极活性材料还是不利的, 因为单位电池重量的导电性赋予材料和粘合剂的比率降低, 导致电导率的下降和电极趋向于分离。

除由通式(I)表示的化合物以外, 所述阴极活性材料还可以包含 5V 级尖晶石材料如 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0.4 < x < 1.1$)、 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0.4 < x < 1.1$) 和 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0.4 < x < 1.1$); 包含 Co、Mn 或 Ni 作为主要组分的层状结构材料, 其组成结构式为: LiMO_2 如 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$; 或者具有橄榄石型晶体结构的材料, 如 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 和 Li(Fe,Mn)PO_4 。优选在锂二次电池中使用的阴极活性材料中包含等于或大于 50 重量%的由通式(I)表示的化合物。

在本发明中, 使用由下述通式(II)表示的化合物作为阳极活性材料;



其中 M2 是 Si 和 Sn 中的至少一种; M3 是 Fe、Ni 和 Cu 中的至少一种, a_2 满足 $0 \leq a_2 \leq 5$, y_2 满足 $0 \leq y_2 < 0.3$ 并且 z_2 满足 $0 < z_2 < 2$ 。

在通式(II)中, M2 包含 Si 和 Sn 中的至少一种。然而, 包含 Si 或 Sn 的阳极活性材料在初始充电/放电过程中具有大的不可逆容量的缺点。为了改进该缺点, 可以预先加入 Li 以降低不可逆容量。

作为加入到阳极活性材料中的 Li 的量, 在初始状态中, 在通式(II)中 a_2 优选满足 $0 < a_2 \leq 4$, 更优选满足 $0.5 \leq a_2 \leq 2.5$ 。更少量的 Li 导致不可逆容量的增加, 这可能导致锂二次电池的容量的降低。更大量的 Li 导致与 Li 插入/释放有关的充电/放电区域的减小使得电池容量可能降低。然而, 当阳极活性材料包含为 M3 的 Fe、Ni 和 Cu 中的至少一种时, 这些元素可以降低不可逆容量, 使得 Li 的量可以降低; 例如在初始状态中, 在通式(II)中 a_2 可以满足 $0.5 \leq a_2 \leq 4$ 。当通过气相沉积将 Li 沉积在由另一种阳极活性

材料制成的层(下层)上时,在沉积以后的两层结构因为 Li 扩散到下层中而随着时间的推移变成单层。这种反应进行得很慢,但是在将所述结构浸入电解质中时,这些层非常迅速地单层化以致得到单一的阳极活性材料。由此制备的阳极活性材料在充电过程中吸收 Li,同时在放电过程中释放 Li。锂离子电池基于所述可逆反应工作,其中 a_2 在 $0 \leq a_2 \leq 5$ 内变化。

因为由通式(II)表示的化合物是由如上所述加入的 Li 和 Si 或 Sn 组成的复合氧化物,在通式(II)中 z_2 满足 $0 < z_2 < 2$, 优选满足 $0.5 \leq z_2 \leq 1.5$ 。

在由通式(II)表示的化合物中,可以加入另一种元素 M3 并且在通式(II)中 y_2 满足 $0 \leq y_2 < 0.3$ 。M3 是 Fe、Ni 和 Cu 中的至少一种。另一种元素 M3 的加入显著提高循环性能。因此,在通式(II)中 y_2 优选满足 $0 < y_2 < 0.3$, 更优选满足 $0.05 \leq y_2 \leq 0.2$ 。当 M3 包含 Ni 时,上述效果更显著。

将描述用于制备阳极的方法。

用作阳极活性材料的 Li 原料的实例包括 Li 金属、 Li_2O 、 $\text{Li}(\text{OH})_2$ 和 Li_2CO_3 。Si 原料的实例包括 Si 氧化物如 SiO 和 SiO_2 ; 和 Si。Sn 原料的实例包括 Sn 氧化物如 SnO; 和 Sn。作为 M3 加入的金属原料可以各自是金属及其氧化物,氢氧化物或碳酸盐。

通过真空沉积法如气相沉积在阳极集电极上沉积这些材料以形成阳极活性材料层。可以在由除 Li 以外的活性材料制成的层(下层)上沉积加入的 Li 以形成需要的复合氧化物的阳极活性材料层。当包含两种或两种以上除 Li 以外的阳极活性材料时,可以通过双组分同时气相沉积将它们沉积。可以控制真空气相沉积条件以调整至阳极活性材料的目标组成。阳极集电极可以是例如 Cu 箔。

除真空沉积法以外,还可以通过如下方法制备阳极活性材料:将原料在惰性气体气氛中熔化并且混合,使混合物凝固,然后将固体粉碎;或者将原料混合,然后煅烧混合物;随后如对阴极活性材料所述,在阳极集电极上形成阳极。

在本发明中,使用通过将电解质支持盐(electrolyte supporting salt)溶于电解质溶剂中得到的电解质。

在本发明中使用的电解质溶剂可以选自:环状碳酸酯如碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)和碳酸亚乙烯酯(VC);直链碳酸

酯如碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲·乙酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸二丙酯(DPC); 脂族羧酸酯如甲酸甲酯、乙酸甲酯和丙酸乙酯; γ -内酯如 γ -丁内酯; 直链醚如 1,2-二乙氧基乙烷(DEE)和乙氧基甲氧基乙烷(EME); 环状醚如四氢呋喃和 2-甲基四氢呋喃; 和非质子有机溶剂如二甲亚砜、1,3-二氧戊环、甲酰胺、乙酰胺、二甲基甲酰胺、二氧戊环、乙腈、丙腈、硝基甲烷、乙基单甘醇二甲醚、磷酸三酯、三甲氧基甲烷、二氧戊环衍生物、环丁砜、甲基环丁砜、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、3-甲基-2-噁唑烷酮、碳酸亚丙酯衍生物、四氢呋喃衍生物、乙醚、1,3-丙烷磺内酯、苯甲醚、N-乙炔基吡咯烷酮和氟代羧酸酯, 它们可以单独或两种或两种以上组合使用。备选地, 它可以是通过加入聚合物凝胶化的电解质溶剂。其中, 考虑到在高电压下的电导率和稳定性, 适宜地使用环状碳酸酯和直链碳酸酯的组合。

将作为电解质支持盐的锂盐溶于这种电解质溶剂中。所述锂盐的实例包括 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、低级脂族羧酸锂、氯硼烷锂、四苯基硼酸锂、 LiBr 、 LiI 、 LiSCN 、 LiCl 和 LiF 。电解质支持盐的浓度可以是例如 0.5 至 1.5 mol/L。太高的浓度趋向于增加电解质溶液的密度和粘度, 而太低的浓度可能降低电解质的电导率。

可以通过如下方法制备根据本发明的锂二次电池: 将阴极和阳极在干燥空气或惰性气体气氛中通过隔板层叠或者层叠并且绕组(winding), 并且安置在电池密封外壳中, 或者例如用由合成树脂和金属箔的层压材料组成的膜密封。

图 1 显示了作为锂二次电池实例的单板层压型电池。在该电池中, 作为在阴极集电极 3 上形成的阴极活性材料层的阴极 1 和作为在阳极集电极 3 上形成的阳极活性材料层的阳极 2 通过隔板 5 彼此相对, 并且它们被封装在外面的层压材料 6 和 7 中。从层压电池中引出连接到阴极集电极 3 上的阴极用电极接头 9 和连接到阳极集电极 4 上的阳极用电极接头 8。对根据本发明的锂二次电池的形状没有限制。具体而言, 可以将通过隔板彼此相对的阴极和阳极绕组或层叠, 并且所述电池可以具有硬币式、层压组件、矩形或圆柱形的形状。

在由此制备的锂二次电池中，阴极电位相对 Li 优选等于或小于 5.0V。更高的电位导致电解质溶剂的分解。特别是，为了确保电池在充电/放电循环或者在等于或高于 60°C 的高温下贮存过程中的可靠性，阴极电位更优选等于或小于 4.9 V，更进一步优选等于或小于 4.8V。阳极电位相对 Li 可以等于或大于 0V。在其中使用 Si 和 Sn 的复合氧化物作为阳极中的活性材料的电池中，活性材料在充电结束时的电压相对 Li 是约 0V。因此，与在阴极和阳极之间的电位差相对应的电池电荷电势(charge voltage)更优选等于或小于 4.9V，更进一步优选等于或小于 4.8V。

实施例

<实验实施例 1>

(阴极的制备)

如以下所述制备在表 1 中列出的阴极活性材料。

作为原料，将 LiOH、MnO₂、Ni(OH)₂、TiO₂、Mg(OH)₂、Al(OH)₃ 和 SiO 以得到需要的金属组成比率这样的量称重。将这些原料在研钵中粉碎并且混合 5 小时或更长。将混合的样品在空气中，在 900°C 煅烧 12 小时。将煅烧的样品再次粉碎并且混合，并且在氧气中，在 700 °C 二次煅烧 12 小时。然后，使其通过 25 μm 的网筛以除去粗糙颗粒。从而得到阴极活性材料。由此得到的粉末具有约 0.3 至 1 m²/g 的比表面积和约 0.5 至 20 μm 的平均颗粒尺寸。X-射线衍射表明它具有尖晶石结构。

将由此得到的阴极活性材料与作为导电性赋予材料的碳材料组合并且分散在含有溶解的聚偏 1,1-二氟乙烯(PVDF, 粘合剂)的 N-乙基吡咯烷酮(NMP)以得到浆液。使用碳黑作为导电性赋予材料。阴极活性材料，导电性赋予材料和粘合剂的重量比为 91/6/3。将上述浆液涂覆到具有 20 μm 的厚度的 Al 集电极上。然后，将其在真空中干燥 12 小时并且，切成具有 10 mm (长) x 20 mm (宽)的尺寸的片，然后将其以 3 t/cm² 挤压形成阴极。

(阳极的制备)

如下所述，使用在表 1 中列出的用作阳极活性材料的原料制备包含阳

极活性材料的阳极，其中在通式(II)中的 a_2 、 y_2 和 z_2 为示于表 1 中的值。

在真空中通过气相沉积将 SiO 或 SnO 沉积在具有 $15\mu\text{m}$ 的厚度的 Cu 集电极上。在加入 M3 金属元素如 Fe、Ni 或 Cu 时，通过双组分气相沉积，沉积 SiO 或 SnO 和加入的金属元素。金属组成比率由它们的沉积速率控制。然后，将 Li 金属气相沉积到由除 Li 金属以外的材料制成的沉积阳极活性材料层上。Li 金属的量由沉积速率和时间控制。由此形成的阳极活性材料具有 1 至 $15\mu\text{m}$ 的总厚度。通过 X-射线衍射评价阳极活性材料，表明没有明显的峰。因此，认为所述阳极活性材料是无定形的。通过 ICP 发射光谱法确定元素组成。然后，将它切成具有 10mm (长) x 20mm (宽) 的尺寸的片以提供阳极。

(制造锂二次电池)

制造具有示于图 1 中的构造的单板层压型锂二次电池。在使用的电解质中，电解质溶剂是碳酸亚乙酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC)的 30:70(体积%)混合物；电解质支持盐是 LiPF_6 ；并且所述电解质支持盐的浓度为 1mol/L 。

将阴极和阳极在没有电连接的情况下通过隔板彼此相对安置，并且安置在电池中。作为隔板，使用聚丙烯膜。将阴极集电极连接到 Al 接头上并且将阳极集电极连接到 Ni 接头上。将这些接头电连接到层压式电池的外部。然后，用电解质填充电池并且将其密封。

(锂二次电池的充电/放电性能的评价)

如以下所述评价由此制造的锂二次电池的充电/放电性能。

首先，在 4.8V 的上限电压的情况下，以 0.6mA 的恒定电流将锂二次电池充电，然后在 2.5V 的下限电压的情况下，以 0.6mA 的恒定电流使其放电以评价其充电/放电性能。当使用 LiCoO_2 或 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 作为阴极活性材料时，代替上述的上限电压是 4.3V 。

表 1 显示了在等于或高于 3V 的范围内放电容量的评价结果。图 2 显示了样品 1、16、17 和 18 的放电曲线。

表 1: 放电容量随阴极活性材料的变化

样品号	阴极活性材料	阳极活性材料				放电容量 [mAh]
		原料	a2	y2	z2	
1	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	Li,SiO	2	0	1	12.1
2	$\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$	Li,SiO	2	0	1	7.3
3	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$	Li,SiO	2	0	1	9.2
4	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$	Li,SiO	2	0	1	9.4
5	$\text{LiNi}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$	Li,SiO	2	0	1	7.1
6	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.45}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$	Li,SiO	2	0	1	12.2
7	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.4}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_4$	Li,SiO	2	0	1	12.3
8	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.35}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_4$	Li,SiO	2	0	1	12.2
9	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$	Li,SiO	2	0	1	12.0
10	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.2}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_4$	Li,SiO	2	0	1	11.8
11	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.1}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$	Li,SiO	2	0	1	11.4
12	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.48}\text{Al}_{0.02}\text{O}_4$	Li,SiO	2	0	1	12.0
13	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.45}\text{Si}_{0.05}\text{O}_4$	Li,SiO	2	0	1	12.2
14	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.47}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_4$	Li,SiO	2	0	1	11.8
15	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	Li,SiO	2	0	1	7.5
16	LiCoO_2	Li,SiO	2	0	1	9.9
17	LiCoO_2	Li,SiO,Fe	0.87	0.2	0.7	8.5
18	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	Li,SiO,Fe	0.87	0.2	0.7	11.9
19	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	Li,SnO	1.5	0	1.1	11.6
20	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	Li,SnO,Fe	0.8	0.2	1.2	11.5

当使用具有 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 或接近的组成的阴极活性材料时,得到高容量。这应该是因为所述具有 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 或接近的组成的阴极活性材料在相对 Li 为 4.5V 的电位范围内具有平坦和高容量的充电/放电曲线。如图 2 所示,当使用 LiCoO_2 时,在等于或高于 3V 的放电容量降低。从这些结果看出,在使用包含 Si 或 Sn 的阳极活性材料作为阳极中的主要组分时,优

选使用具有 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 或接近的组成的阴极活性材料。从图 2 中看出，在将 M3 金属如 Fe 加入到阳极活性材料中时，电池的充电/放电电位趋向于降低。然而，当使用 LiCoO_2 作为阴极活性材料时，存在进一步降低锂二次电池的容量的趋向，而在使用具有 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 或接近的组成的阴极活性材料时，没有观察到容量的降低。

<实验实施例 2>

如实验实施例 1 中所述，制备使用示于表 2 中的阴极活性材料和阳极活性材料的锂二次电池样品 21 至 26 和使用示于表 3 中的阴极活性材料和阳极活性材料的锂二次电池样品 27 至 39，并且评价它们的充电/放电性能。表 2 和表 3 显示了在等于或高于 3V 的范围内的放电容量的评价结果。

(锂二次电池的循环性能的评价)

如以下所述评价由此得到的锂二次电池的循环性能。

在 4.8V 的上限电压的情况下，以 12 mA 的恒定电流进行充电，并且在达到 4.8V 以后，以恒定电压进行充电，直到 150 分钟的充电时间。在 3V 的下限电压的情况下，以 12 mA 的恒定电流进行放电。重复充电/放电循环并且评价放电容量的变化。将在 200 次循环以后的放电容量/初始放电容量确定为在 200 次循环以后的容量保留比。结果示于表 2 和 3 中。

表 2: M3 金属的加入对阳极活性材料的影响

样品号	阴极活性材料	阳极活性材料				放电容量 [mAh]	在 200 次循环以后的容量保留比
		原料	a2	y2	z2		
1	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	Li,SiO	2	0	1	12.1	73 %
18	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	Li,SiO,Fe	0.87	0.2	0.7	11.9	79 %
21	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	SiO	0	0	1	5.3	42 %
22	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	Li,SiO	2.5	0	1	11.0	73 %
23	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	Li,SiO,Fe	0.5	0.3	0.6	11.2	78 %
24	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	Li,SiO,Cu	0.81	0.15	0.8	12.1	78 %
25	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	Li,SiO,Ni	1.3	0.1	0.9	12.0	75 %
26	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	Li,SiO,Fe	1.0	0.05	0.95	11.5	74 %

表 3: M1 元素替换对阴极活性材料的影响

样品号	阴极活性材料	阳极活性材料				放电容量 [mAh]	在 200 次循环以后的容量保留比
		原料	a2	y2	z2		
18	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	Li,SiO,Fe	0.87	0.2	0.7	11.9	79 %
27	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.45}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$	Li,SiO,Fe	0.87	0.2	0.7	12.1	79 %
28	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.4}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_4$	Li,SiO,Fe	0.87	0.2	0.7	12.1	85 %
29	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.35}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_4$	Li,SiO,Fe	0.87	0.2	0.7	12.2	89 %
30	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$	Li,SiO,Fe	0.87	0.2	0.7	12.1	88 %
31	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.2}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_4$	Li,SiO,Fe	0.87	0.2	0.7	11.5	82 %
32	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.1}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$	Li,SiO,Fe	0.87	0.2	0.7	10.6	80 %
33	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.35}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_4$	Li,SiO,Fe	0.77	0.1	0.85	12.1	86 %
34	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.35}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_4$	Li,SiO,Fe	0.86	0.15	0.8	12.1	84 %
35	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.48}\text{Al}_{0.02}\text{O}_4$	Li,SiO,Fe	0.87	0.2	0.7	11.8	74 %
36	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.45}\text{Si}_{0.05}\text{O}_4$	Li,SiO,Fe	0.87	0.2	0.7	12.2	78 %
37	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.47}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_4$	Li,SiO,Fe	0.87	0.2	0.7	11.7	73 %
38	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.3}\text{Al}_{0.03}\text{Ti}_{0.17}\text{O}_4$	Li,SiO,Fe	0.87	0.2	0.7	12.0	85 %
39	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.35}\text{Si}_{0.02}\text{Ti}_{0.13}\text{O}_4$	Li,SiO,Fe	0.87	0.2	0.7	12.2	87 %

如表 2 所示,发现即使在将 M3 金属加入到阳极活性材料中时,循环性能也令人满意,并且特别是,当使用其中 a_2 满足 $0.5 \leq a_2 \leq 2.5$ 并且 y_3 满足 $0.05 \leq y_2 \leq 0.3$ 的阳极活性材料时,得到高容量和循环性能的高度提高。在没有将 Li 加入到阳极活性材料中时,降低电池容量。这应该是因为没有 Li 加入,在阳极中不可逆容量是显著的。

如表 3 所示,发现当使用另一种 M1 元素替换 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 中的 Mn 时,在保持高的初始容量的同时提高循环性能。特别是,当在通式(I)中的 M1 包含 Ti 时,显著地提高循环性能,此外当 $0 < y_1 \leq 0.4$ 时效果特别显著。

如上所述,可以使用由通式(I)表示的阴极活性材料和由通式(II)表示的阳极活性材料制造具有高容量和更长寿命的锂二次电池。

工业适用性

其中可以使用根据本发明的锂二次电池的应用实例包括用于蜂窝式电话、笔记本电脑、汽车、不可中断的电源和便携式音乐装置的电池。

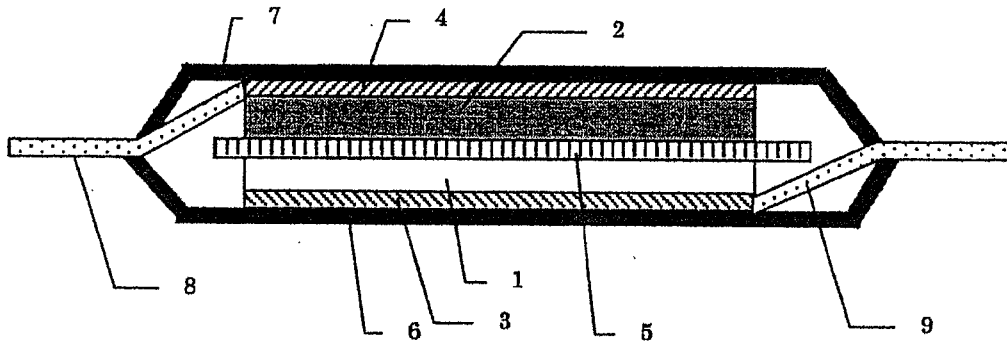


图 1

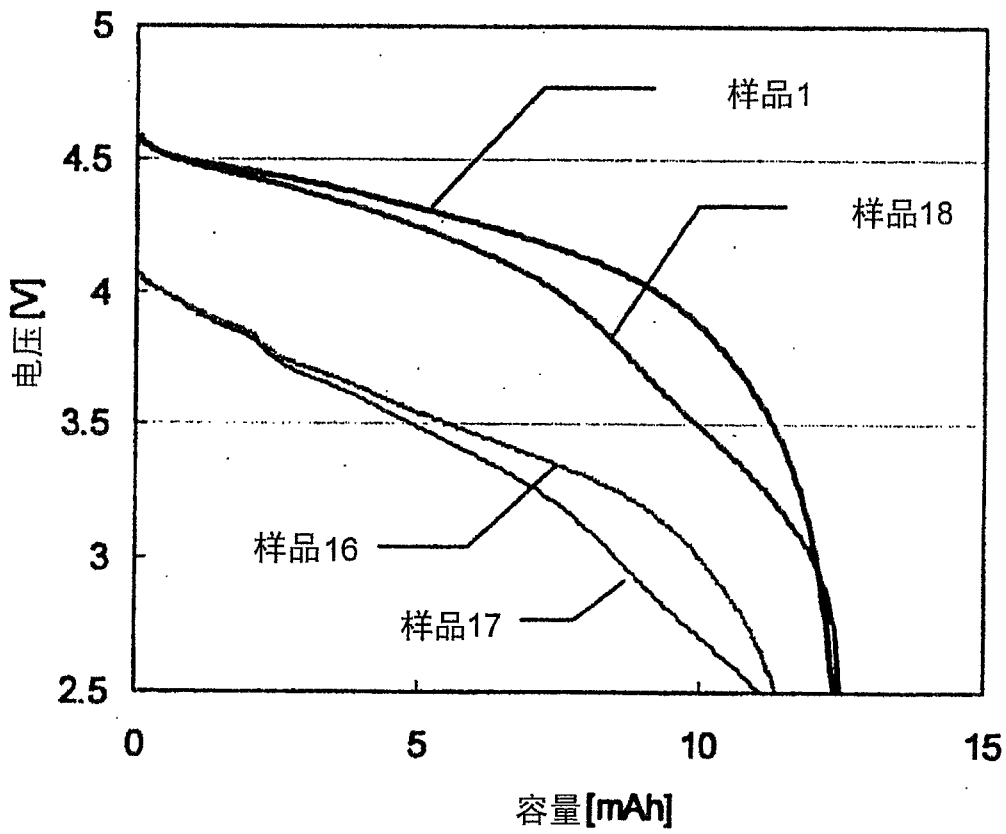


图 2