

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 10/40

H01M 4/36 H01M 4/48



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97120125.0

[45] 授权公告日 2004 年 8 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1164002C

[22] 申请日 1997. 11. 6 [21] 申请号 97120125.0

[30] 优先权

[32] 1996. 11. 8 [33] JP [31] 312894/1996

[71] 专利权人 日本电池株式会社

地址 日本京都市

[72] 发明人 丸田顺一

审查员 田 宏

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

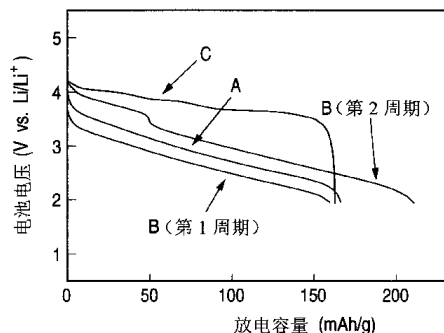
代理人 林 潮 王维玉

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

[54] 发明名称 锂电池

[57] 摘要

本发明公开了一种锂电池，其特征是以化学式 $H_xLi_yNiO_2$ ($0 < x \leq 1$, $0 \leq y < 1$, $0.25 \leq (x + y) \leq 2$) 表示的化合物，作为正极活性物质，上述化合物的镍平均氧化数，根据电池的充放电，在 2.0 ~ 3.75 的范围内变化。



ISSN 1008-4274

5 1. 锂电池,其特征是以化学式 $H_xLi_yNiO_2$ 表示的化合物作为正极活性物质,式中 $0 < x \leq 1, 0 \leq y < 1, 0.25 \leq (x+y) \leq 2$; 通过电池的充放电,上述化合物的镍平均氧化数 2.0~3.75 的范围内变化; 并且上述化合物的 CuK α 线的粉末 X 射线衍射图形中, (003)面的衍射峰的半值宽是 $2\theta = 0.3$ 度以上。

10 2. 权利要求 1 所述的锂电池,其特征是用以摩尔百分率 0%以上、20%以下, 或 75%以上、90%以下的钴, 取代上述化合物中的镍。

锂电池

5 本发明涉及锂电池。

近年，随着可移动电子仪器的发展，希望开发出高性能的电池。在负极上使用碳材料、而在正极上使用具有层状结构的复合氧化物的钴酸锂的锂离子电池，作为工作电压高、能量密度大的非水溶液电池已被实用化。
10 可是，由于钴酸锂资源上贫乏且价格贵，所以作为其替代物质，提出含锂的锰复合氧化物或镍酸锂。但在使用含锂的锰复合氧化物时，存在着理论容量密度低，而且随着充放电周期，容量的减少变大的问题。

另一方面，镍酸锂(含锂的镍氧化物)，是与被实用化的钴酸锂具有
15 相同体晶结构的层状化合物，是在共有边缘的 NiO_6 八面体的层间插入锂的。其制造方法，通常是使用 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 NiCO_3 、 NiO 及 NiOOH 作为镍源等，使用 LiOH 、 LiNO_3 、 LiCO_3 及 Li_2O_2 作为锂源等，一般将两者混合后，在氧气流中，在约 $600\text{ }^\circ\text{C} \sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行热处理。

20 可是，如在Solid State Ionics, 44,87, 1990和Chem. Express, 7,689, 1992或第33届电池研讨会论文概要集P21(1992)中报告那样，其结构与岩盐形结构相类似，存在容易取代镍和锂离子，产生不对称结构，使容量降低的问题。

25 另外，在特开昭的63-19760号所公开，作为镍原料，试图利用氧基氢氧化镍。根据该申请，提出了将含有20~75%钴的氧基氢氧化镍作为锂电池用活性物质使用，但其放电特性不太好。在特开平6-31045号中提出为了提高放电特性，将含有三价镍离子的氢氧化物或氧化物，与锂盐
30 混合后，进行加热处理的提案。由此，使次氯酸钠水溶液、含氯水溶液和含溴水溶液，与分散了二价的氢氧化镍($\text{Ni}(\text{OH})_2$)的氢氧化钠溶液反应，制成氧基氢氧化镍，将含有该氧基氢氧化镍的氢氧化物或氧化物，与硝酸锂混合后，加压、成形、干燥，在 $600\text{ }^\circ\text{C} \sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 的空气中加热。然后，将其再次粉碎成形，在 $700\text{ }^\circ\text{C} \sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 的空气中加热烧结，制成镍酸锂。

35

可是,通过这些方法,要制造纯的镍酸锂是困难的,无论怎样,充放电特性的电压都是在多阶段,例如四阶段地变化,进而导致高效放电性能降低的显著缺点。另外,对于用这种方法合成镍酸锂时,必须有合成作为初始原料的氧基氢氧化镍的工序,由于制造工序繁杂,所以在成本方面还存在问题。

如上所述,镍酸锂的一般的合成方法是将镍化合物和锂化合物混合,在高温下烧成的方法,但由此得到的正极活性物质的电池,在充放电周期特性和容量等方面存在问题。另外,高温合成需要相应的设备,从初始物质进行的制造工序繁杂,所以在成本上也存在问题。

因此,希望有与高温合成法不同的,以低成本,且简化的低温合成工艺得到的新的正极活性物质的电池的提案。

本发明的电池,是锂电池,其特征是将以化学式 $H_xLi_yNiO_2$ ($0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0.25 \leq (x+y) \leq 2$)表示的化合物作为正极活性物质,上述化合物的镍的平均氧化数,是通过电池的充放电,在 $2.0 \sim 3.75$ 的范围内变化的。可用摩尔百分率 0% 以上、 20% 以下,或 75% 以上、 90% 以下的钴取代上述化合物中的镍。在上述化合物的CuK α 线的粉末X射线衍射图形中,(003)面的衍射峰的半值宽是 $2\theta = 0.3$ 度以上。

图1是使用本发明电池的正极活性物质A及B的粉末X射线衍射图形(CuK α)。

图2是比较本发明的正极板A、B及常规正极板C的放电特性的图。

本发明的锂电池不是通过常规的高温合成可得到的锂复合金属氧化物作为正极活性物质的锂电池,而且,其特征是以化学式 $H_xLi_yNiO_2$ ($0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0.25 \leq (x+y) \leq 2$)表示的化合物,作为正极活性物质,上述化合物的镍平均氧化数,通过电池的充放电,在 $2.0 \sim 3.75$ 范围内变化,这样可得到比常规的锂电池更高的放电容量。可使用以低成本、简化的低温合成工艺下得到的正极活性物质。

另外,可使用钴取代上述化合物中的镍,其量为摩尔百分率 0% 以上、 20% 以下,或 75% 以上、 90% 以下,使得锂离子容易扩散。因而在促进上述化合物的生成反应的同时,可作成周期特性优良,放电特性非常均

匀的锂电池。

此外，通过在上述化合物的 CuK α 线的粉末 X 射线衍射图形中，
5 将(003)面的衍射峰的半值宽作成 $2\theta = 0.3$ 度以上，可将放电特性做得更
均匀。

以下，用适宜的实施例说明本发明，但本发明不限于此。

实施例 1

10 将粒径 $5\sim 50\mu$ 的氢氧化镍粉末，加入到 80°C 、 4.5M 的氢氧化钠
水溶液中，用过氧二硫酸钾处理，得到本发明电池所用的氧基氢氧化镍
正极活性物质 A。

实施例 2

15 将粒径 $5\sim 50\mu$ 的 $\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}(\text{OH})_2$ 粉末，在 4.5M 的氢氧化锂中于
 80°C 下进行阳极氧化，得到本发明电池所用的 $\text{H}_{0.75}\text{Li}_{0.25}\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ 正
极活性物质 B。

比较研究结果

20 实施例 1 及 2 中得到的本发明的电池所使用的正极活性物质 A 和 B
的粉末 X 射线衍射图形(CuK α)如图 1 所示。X 射线衍射的条件为：输
出电压是 50kV ，输出电流是 200mA ，扫描速度则为 $4^\circ/\text{min}$ 。

25 A、B 的衍射图形表明，两者都是(003)面的衍射峰的半值宽 $2\theta = 0.3$
度以上宽度的。

电池评价试验

30 电池的制法如下。即，将作为活性物质的含锂金属氧化物(由实施
例 1 和 2 得到的及用常规方法得到的(后述))，作为导电材料的乙炔黑 5
 $\text{wt}\%$ ，作为粘结剂的二氟化聚亚乙烯 $5\text{wt}\%$ 、 n -甲基-2-吡咯烷醇 $3\text{wt}\%$
的混合液，在干室中进行混合，作成膏状后，涂敷在集电体的铝网上，
在 250°C 下干燥，制成大小为 $25\text{mm}\times 25\text{mm}$ 的正极板。

35 使用该正极板 1 个和与对极大小相同的锂金属板 2 个，和在电解液
中含有 1M 的高氯酸锂的碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯的混合溶剂 100ml ，
制作试验电池。测定正极电位时，使用金属锂的标准电极。

将这些电池，在25℃ 0.5mA/cm²的电流密度下，充电到4.2V后，以相同电流密度，放电到2V。

5 本发明的具有正极活性物质A及B的电池的放电特性(两者都是从放电开始)如图2所示。作为比较用的常规例，是将氧基氢氧化镍和碳酸锂混合，使用在氧氛围、750℃下进行热处理得到的镍酸锂，与用相同方法制作的常规正极板C时一起表示。

10 评价结果

从图2表明，正极板A和第1周期的正极板B的放电容量，与常规的正极板C的放电容量大致相等，电池平均电压，依照C、A、B的顺序提高。另一方面，第2周期以后的正极板B的充放电容量，大幅度地超过第1周期的放电容量。这表明，在放电开始前，含在活性物质中的锂离子和通过第1周期放电，插入活性物质的锂离子，与充放电过程有关。另外，若活性物质中含有氢离子，平衡电位偏向高值，在进行测定的电位范围中，不能使用钴酸锂和镍酸锂等不含质子的正极活性物质，金属M的平均氧化数使用2.0~3.0的范围是可能的，这可认为是放电容量增加的原因之一。

20

本发明的电池是锂电池，其特征是以化学式 $H_xLi_yNiO_2$ ($0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0.25 \leq (x+y) \leq 2$)表示的化合物，作为正极活性物质，上述化合物的镍平均氧化数，通过电池的充放电，在2.0~3.75范围内变化，以摩尔百分率，0%以上20%以下、或75%以上90%以下，用钴取代上述化合物中的镍在上述化合物的CuK α 线的粉末X射线衍射图形中，(003)面的衍射峰的半值宽是 $2\theta = 0.3$ 度以上。

25

如上所述，本发明的电池，与使用常规的正极活性物质的电相比较，放电容量相同或更好。此外，可使用成本低而且通过简化的低温合成工艺得到的正极活性物质，由于不需要活性物质的高温处理工序，所以可提供价廉、简便的制造方法。

30

因此，本发明的工业价值极大。

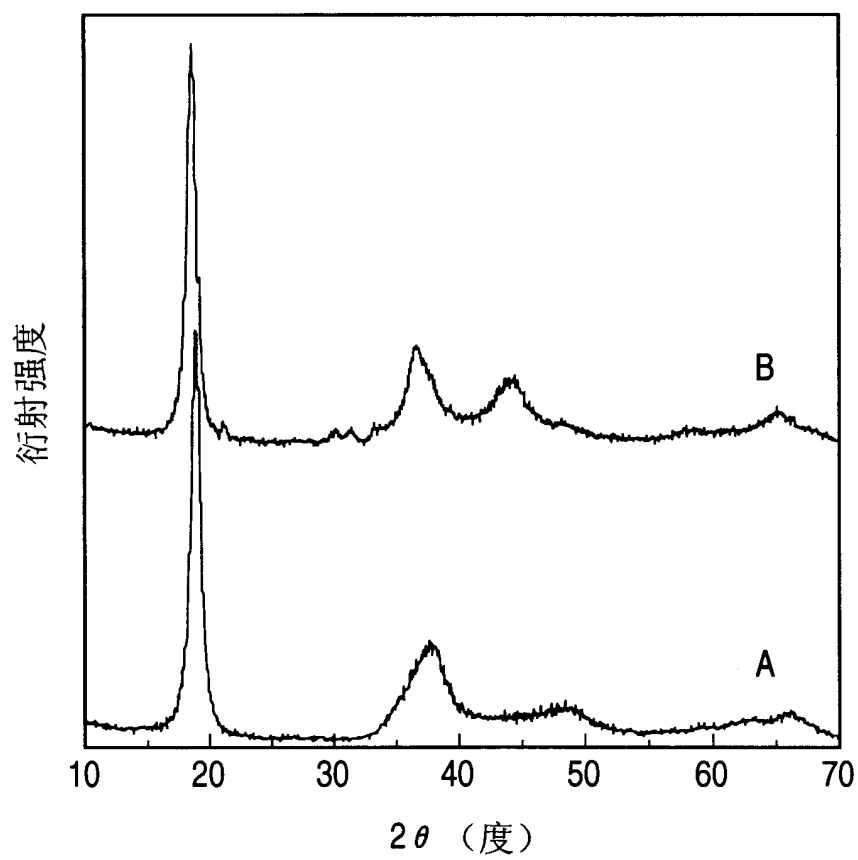


图 1

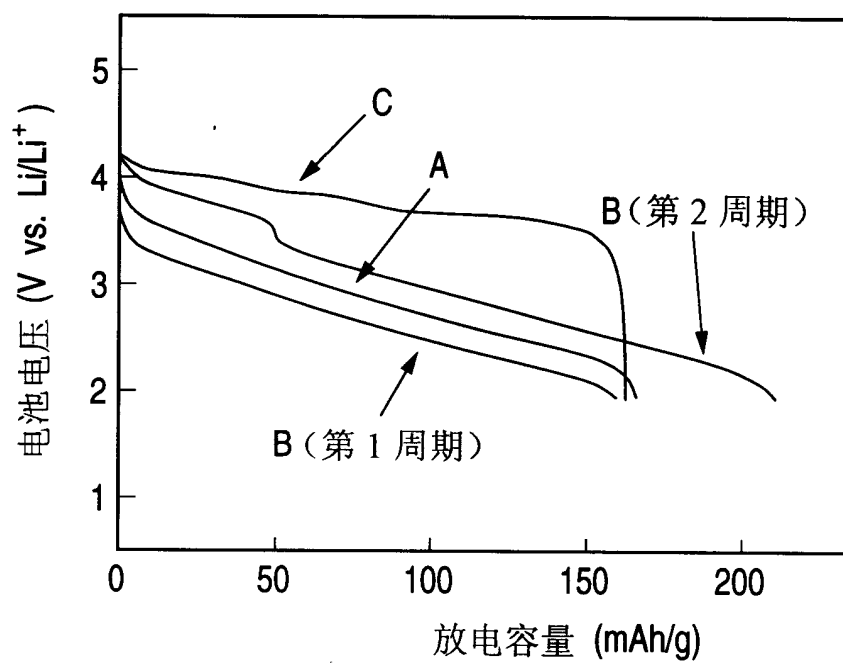


图 2