

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利申请公开说明书

H01M 4/48
H01M 4/52 H01M 4/04
H01M 10/40

[21] 申请号 97121746.7

[43]公开日 1998年7月1日

[11] 公开号 CN 1186351A

[22]申请日 97.12.19

[30]优先权

[32]96.12.20[33]JP[31]355280/96

[32]97.11.21[33]JP[31]337961/96

[71]申请人 日本电池株式会社

地址 日本国京都市

[72]发明人 安田秀雄

[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 王维玉

权利要求书 2 页 说明书 10.0 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 锂电池用正极活性物质、含有该物质的
锂电池及其生产方法

[57]摘要

一种用于锂电池的正极活性物质，包括由化学组成式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 表示的含锂无定形氧化镍；其中 x 从大于 0.25 到 2。优选方案是， x 从大于 1 到 2，更优选的是， x 从大于 1.4 到 2， y 从 0 到小 1， M 为选自 Co、Mn、Al、P、B 和 S 中的至少一种。该正极活性物质可含有 2—60mol% 的钴 {Co/(Ni+Co)}。

权 利 要 求 书

1. 一种锂电池用的正极活性物质, 含有由化学组成式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 表示的含锂无定形氧化镍;

5 其中 x 从大于 0.25 到 2, y 从 0 到小于 1, M 为选自 Co、Mn、Al、P、B 和 S 中的至少一种。

2. 按权利要求 1 所述锂电池用的正极活性物质, 其中 x 从大于 1 到 2。

10

3. 一种锂电池用的正极活性物质, 含有被合成为有化学组成式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 和含锂无定形氧化镍;

其中 x 从大于 1.4 到 2, y 从 0 到小于 1, M 为选自 Co、Mn、Al、P、B 和 S 中的至少一种。

15

4. 按权利要求 1 所述锂电池用的正极活性物质, 其中所述正极活性物质满足放电状态下所说的化学组成式。

5. 按权利要求 2 所述锂电池用的正极活性物质, 含有 2-60 mol% {Co/(Ni+Co)} 的钴。

20

6. 一种锂电池用的正极活性物质, 含有由化学组成式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ 表示的含锂无定形氧化镍;

其中 x 从大于 0.25 到 2, y 从 0.02 到 0.6, z 从 0 到小于 1, $y+z$ 小于 1, M 为选自 Co、Mn、Al、P、B 和 S 中的至少一种。

25

7. 一种锂电池用的正极活性物质, 含有被合成为有化学组成式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ 的含锂无定形氧化镍;

其中 x 从大于 1.4 到 2, y 从 0.02 到 0.6, z 从 0 到小于 1, $y+z$ 小于 1, M 为选自 Co、Mn、Al、P、B 和 S 中的至少一种。

30

8. 按权利要求 6 所述锂电池用的正极活性物质, 其中 x 从大于 1.4 到 2。

35

9. 按权利要求 1-8 中任一项所述锂电池用的正极活性物质, 含有选

自磷、硼和硅中的至少一种。

10. 一种锂电池，含有按权利要求 1-9 中任一项所述正极活性物质。

5

11. 一种用于权利要求 9 所述锂电池用正极活性物质的生产方法，包括步骤：

混合选自磷酸盐、硼酸盐和硅酸盐、锂盐中的至少一种盐和氢氧化镍或氢氧化正镍；和

10

使该混合物经过热处理。

说明书

锂电池用正极活性物质、含有该物质的 锂电池及其生产方法

5

本发明涉及锂电池用正极活性物质，含有这种正极活性物质的锂电池以及这种锂电池用正极活性物质的生产方法。

10

这些年来，包含作为负极的碳基材料和作为正极的钴酸锂的锂离子电池因其具有的优点，即高操作电压和高比能而得到迅速地推广，其中钴酸锂是具有层状结构的复合氧化物。另一方面，钴酸锂稀有而且很贵。因此，广泛研究作为代用材料的镍酸锂。

15

镍酸锂(LiNiO_2)是一种晶体结构与钴酸锂相同的层状化合物，它早已投入实际使用。在镍酸锂的晶体结构中，锂置于 NiO_6 八面体的棱的层间。通常镍酸锂的生产是通过下列方法完成的，该法包括混合作为镍源的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 NiCO_3 、 NiO 、 NiOOH 或类似物和作为锂源的 LiOH 、 LiNO_3 、 Li_2CO_3 、 Li_2O_2 或类似物，然后使该混合物在氧气流中于约 $600\text{ }^\circ\text{C}$ - $900\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下热处理。

20

25

然而，根据“固态离子型表面活性剂”(Solid State Ionics)，第44期，第87页，1990年，“化学快讯”(Chem. Express)，第7期，第689页，1992年和33rd Denchi Touronkai Koen Yoshishu，第21页，1992年的报道，镍酸锂是有缺点的，这在于其结构与岩盐结构相似，因此在生产方法上易于使镍与锂离子的取代，由此产生能引起容量下降的不对称结构。

30

在这方面，曾经尝试过使用氢氧化正镍作镍原料。例如，已推荐一种方法，该方法包括使硝酸锂对含钴的氢氧化正镍起反应，以便合成镍酸锂，按未审查的日本专利公开平8-306360介绍镍酸锂经历均匀的充电-放电反应。此外，已经建议用电化学方法生产的镍酸锂用于锂电池的方法，按未审查的日本专利公开昭63-19761的介绍，该方法包括用电流使氢氧化镍在氢氧化锂溶液中充电。

35

还有，已推荐供锂电池用的活性物质，按未审查日本专利公开昭

63-19760 介绍活性物质是由含20% - 75% 钴的氢氧化正镍制成的。

5 如上所述, 进行过镍酸锂的各种研究。尽管如此, 用镍酸锂获得足够的容量仍是困难的。再一个困难在于镍酸锂显示的充电- 放电特性易于分阶段变化, 例如分四段变化, 并且高速放电性能恶性。

10 本发明的目的在于提供一种正极活性物质, 含有该正极活性物质的电池以及生产这种正极活性物质的方法, 使用具有很大放电容量的正极活性物质形成的电池能表现连续放电的电压变化和具有很高的比能。

在本发明人研究镍酸锂的过程中, 完成本发明是依靠发现这样一种事实, 即含无定形结构的镍酸锂具有以前从未有过的极佳的性能。

15 第一方面, 本发明涉及一种锂电池用的正极活性物质, 它包含由化学组成式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 表示的含锂无定形氧化镍, 式中 x 从大于0.25 到2, y 从0 到小于1, M 为选自Co、Mn、Al、P、B 和S 中的至少一种。

20 第二方面, 本发明涉及一种锂电池用的正极活性物质, 该物质包括由化学组成式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 表示的含锂无定形氧化镍, 式中 x 从大于1 到2, y 从0 到小于1, M 为选自Co、Mn、Al、P、B 和S 中的至少一种。

25 第三方面, 本发明涉及一种锂电池用的正极活性物质, 含有被合成为有化学组成式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 和含锂无定形氧化镍;

其中 x 从大于1.4 到2, y 从0 到小于1, M 为选自Co、Mn、Al、P、B 和S 中的至少一种。

30 第四方面, 本发明涉及一种锂电池用的正极活性物质, 该物质含有由在放电状态下化学组成式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 表示的含锂无定形氧化镍, 式中 x 从大于1.4 到2, y 从0 到小于1, M 为选自Co、Mn、Al、P、B 和S 中的至少一种。

35 第五方面, 本发明涉及一种由化学组成式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 表示的锂电池用正极活性物质, 式中 x 从大于1 到2, y 从0 到小于1, M 为选自Co、Mn、Al、P、B 和S 中的至少一种, 所述物质含钴从2 到

60 摩尔% { Co / (Ni + Co) }。

第六方面, 本发明涉及一种锂电池用的正极活性物质, 该物质包含由化学组成式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ 表示的含锂无定形氧化镍;

5 其中 x 从大于 0.25 到 2, y 从 0.02 到 0.6, z 从 0 到小于 1, $y+z$ 小于 1, M 为选自 Co、Mn、Al、P、B 和 S 中的至少一种。

第七方面, 本发明涉及一种锂电池用的正极活性物质, 该物质包含由化学组成式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ 的含锂无定形氧化镍;

10 其中 x 从大于 1.4 到 2, y 从 0.02 到 0.6, z 从 0 到小于 1, $y+z$ 小于 1, M 为选自 Co、Mn、Al、P、B 和 S 中的至少一种。

第八方面, 本发明涉及一种锂电池用的正极活性物质, 该物质它含由在放电状态下的化学组成式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ 的含锂无定形氧化镍;

15 其中 x 从大于 1.4 到 2, y 从 0.02 到 0.6, z 从 0 到小于 1, $y+z$ 小于 1, M 为选自 Co、Mn、Al、P、B 和 S 中的至少一种。

第九方面, 本发明涉及一种供按本发明前述方面中任一方面的锂电池用的正极活性物质, 该物质含有选自磷、硼和硅中的至少一种。

20 第十方面, 本发明涉及一种锂电池, 该电池含有供按本发明前述方面中任一方面的锂电池用的正极活性物质。

25 第十一方面, 本发明涉及生产根据本发明第九方面的锂电池用极活性物质的方法, 该法包括至少一种选自由磷酸盐、硼酸盐和硅酸盐、锂盐组成的组中的盐和氢氧化镍或氢氧化正镍混合, 然后使该混合物进行热处理。

30 以下对本发明附图进行简要说明。

在附图中:

图 1 是表明 X - 射线衍射图的曲线图;

35

图 2 是表明放电容量与钴含量间相互关系的曲线图; 和

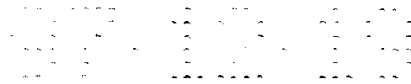


图3 是表明本发明的电池A 和常规电池下在放电特性方面的比较。

参照附图对本发明作详细描述如下。

5

根据本发明，一种锂电池用的正极活性物质的方法，其中先使氢氧化镍与预定量的锂盐和磷酸盐、硼酸盐或硅酸盐混合，然后使混合物热处理，或在使用的另一方法中，先使氢氧化正镍与预定量的锂盐和磷酸盐、硼酸盐或硅酸盐混合，再使该混合物热处理。在这种生产方法中，使用的锂盐和磷酸盐、硼酸盐或硅酸盐的形式是含锂离子和磷酸盐离子、硼酸盐离子或硅酸盐离子的溶液。氢氧化正镍可以是 β -型、 α -型或其混合物。氢氧化镍可以是 β -型或 α -型的。

10

为了产生其中含钴的 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ，在前述生产方法中优先使用含钴的氢氧化镍。

15

根据前述的方法，可以制得由化学组成式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 或 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 表示的无定形氧化物。优选进行合成以便使 x 从大于1到2，优选从大于1.4到2，而 y 从0.02到0.6。另外， $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 具有进一步改进作为正极活性物质充电-放电耐用寿命的效果。在这种情况下，优选是按以下的方法合成，即使化学组成式中由 y 表示的元素比为0.02到0.6。这样，钴的加入使其有可能提高正极活性物质的充电-放电耐用寿命。

20

按照前述使用磷酸盐、硼酸盐或硅酸盐的生产方法，能获得依所用盐而定的含磷、硼或硅的前述无定形氧化物。在前述生产方法中，添加磷酸盐、硼酸盐或硅酸盐有助于使产品变成无定形的。除了所生成的效果外，含有加入其中的磷、硼或硅的无定形 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 或 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 是性能上最佳的正极活性物质。本发明的正极活性物质按需要可含有其它的元素。

25

30

另外，必要时含锂的无定形氧化镍可以含有其它元素如Co、Mn、Al中的至少一种，优选的是，这样含有的元素被加入到氧化物中作为构成氧化物的元素，从而使含锂的无定形氧化镍可由化学组成式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{M}_y\text{O}_2$ 表示，其中 x 从大于0.25到2，M为Co、Mn、Al、P、B和S中的至少一种， y 从0到小于1，在这种情况下，除了M选

35

自Co以外, y 优选0 到小于0.5, 另外, 当M 选自Co 时, 含锂的无定形镍钴氧化物优选由 $Li_xNi_{1-y-z}Co_yM_zO_2$ 表示的化学组成式, 其中x 从大于1.4 到2, y 从0.02 到0.6, M 为Mn、Al、P、B 和S 中的至少一种, z 从0 到小于1, y+z 小于1. 这时z 优选从0 到0.5。

5

为了由上述活性物质产生供二次锂电池用的正极, 生产方法的实例可以是以把含有粉末状含锂的无定形氧化镍、电学上的导电剂如石墨和炭黑以及粘合剂如聚乙烯和聚偏氟乙烯的膏状体涂在由镍、铝或诸如此类制成的金属集电极上, 然后使涂覆过的材料干燥。正极物质可包括除本发明的活性物质外加入其中的其它活性物质如现有的镍酸锂或钴酸锂, 以调节其正极性能。

10

为了生产电池, 例如无水电解液的二次锂电池, 把前述的正极, 即由溶解锂盐如高氯酸锂和六氟磷酸锂(Lithium phosphate hexafluoride) 于由磷酸亚乙酯和磷酸二乙酯混合物制成的非水溶剂中所得到的电解液和含锂金属、锂合金或作为负极活性物质的碳基物质和能嵌入/ 嵌出锂离子的物质如石墨或金属氧化物的负极组装在一起。

15

例如, 含有作为按前述生产方法生产的正极活性物质的本发明无定形 $Li_xNi_{1-y}M_yO_2$ 或 $Li_xNi_{1-y}Co_yO_2$ 的二次锂电池能显示出均匀的充电- 放电性能和比基本上是理论量即200mAh/g 高得多的容量, 所述理论值被认为只有 $Li_xNi_{1-y}M_yO_2$ 才有可能。

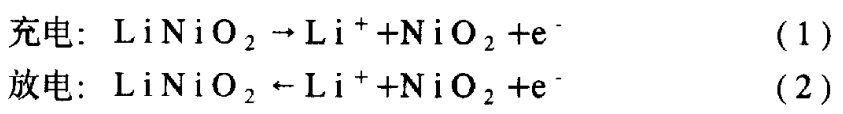
20

认为前述结果起因于本发明活性物质的下列可能的反应。

25

常规晶体镍酸锂的反应包括由下列反应式(1) 和(2) 表示的一电子反应。基于该反应的重量分析理论容量密度为275mAh/g。这是电化学反应, 其中镍的化合价在三价和四价之间变化。在这种情况下, 要控制电池中正极活性物质的化学组成式 $Li_xNi_{1-y}M_yO_2$, 以便x 从不小于0 到不大于1。

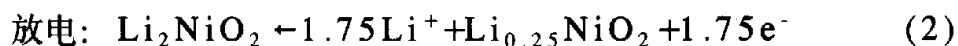
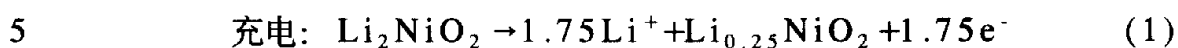
30



35

另一方面, 本发明的无定形 $Li_xNi_{1-y}M_yO_2$ 经历由下列反应式(3) 和(4) 表示的1.75 电子反应。要控制电池中正极活性物质的化学组成式

$\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ，以便 x 能在从大于 0.25 到不大于 2 的范围内可逆变化。在这种情况下，重量分析理论容量密度为 448 mA h/g。电位连续变化。



 充电进行直到 x 达到 0.25 或更小为止。然而，为了改进电池的复验性能，优选不再进行充电。此外，优选控制正极活性物质的化学组成式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ，以便使 x 从大于 0.25 到不大于 2。另外，为了能使本发明的优点有效的利用，优选控制正极活性物质在放电过程中的化学组成式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ，以便使 x 从大于 1.4 到不大于 2。同样地，优选控制化学组成式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ，以便使 x 从大于 0.25 到不大于 2。优选控制正极活性物质在放电过程中的化学组成式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ，以便使 x 从大于 1.4 到不大于 2，而 y 从不小于 0.02 到不大于 0.6。

实施例

 本发明用下列实施例作进一步的描述。

实施例 1

 把含尺寸为 5-50 μm 其量为 2 mol% {Co/(Ni+Co)} 钴的 3 mol 粉末氢氧化镍 { $\text{Ni}_{0.98}\text{Co}_{0.02}(\text{OH})_2$ }，6 mol 氢氧化锂和 0.1 mol 磷酸 (H_3PO_4) 在 700 $^\circ\text{C}$ 的氧气氛下热处理 7 小时，以便获得作为本发明的正极活性物质的含锂无定形氧化镍 A。根据化学方法分析发现产品主要是由 $\text{Li}_{1.8}\text{Ni}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_2$ 组成的。

实施例 2

 把含尺寸为 5-50 μm 其量为 5 mol% {Co/(Ni+Co)} 钴的 2 mol 粉末状 β -氢氧化正镍 ($\beta\text{-Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{OOH}$)，3 mol 氢氧化锂和 0.2 mol 次磷酸锂 (LiH_2PO_2) 混合。然后使该混合物在 450 $^\circ\text{C}$ 含氧 20% 的氩气氛下热处理 10 小时，以便获得作为本发明正极活性物质的含锂无定形氧化镍 B。按化学方法分析发现产物主要是由 $\text{Li}_{1.4}\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ 组成的。

实施例 3

硼酸 (H_3BO_3) 以 30g/l 的量加到具有 10mol% {Co/(Ni+Co)} 钴含量的硝酸钴和硝酸镍 (pH=1.0, 比重: 1.65(20 °C)) 混合的水溶液中。然后, 再把 4.5M 的氢氧化钠水溶液加到该混合物中。用热水洗涤所得到的沉淀, 于 120 °C 下干燥, 然后再用球磨机研磨, 以合成出含硼的尺寸为 50-100 μm 的无定形氢氧化镍粉末。把 3mol 的这种粉末和 6mol 的硝酸锂 ($LiNO_3$) 混合, 研磨, 再于 400 °C 温度的含 20% 氧的氩气氛中热处理 10 小时, 以便获得根据本发明的含锂无定形氧化镍 C。按化学方法分析得知产物主要由 $Li_{1.8}Ni_{0.9}Co_{0.10}O_2$ 组成的。

实施例 4

把含 35g/l 量硅酸 (H_4SiO_4) 的 4.5M 氢氧化钠水溶液加到钴含量为 5mol% {Co/(Ni+Co)} 的硝酸钴和硝酸镍 (pH=1.0, 比重: 1.5(20 °C)) 混合物的水溶液中。所生成的沉淀用热水洗涤, 在 120 °C 温度下干燥, 然后用球磨机研磨, 以便合成尺寸为 50-100 μm 的氢氧化镍粉末。把 3mol 的这种粉末和 7mol 的氢氧化锂 ($LiOH$) 混合, 研磨, 然后在含 20% 氧的氩气氛中于 700 °C 下热处理 10 小时, 可得到按本发明含锂的无定形氧化镍 D。按化学方法分析得知产物主要由 $Li_{2.2}Ni_{0.95}Co_{0.05}O_2$ 组成的。根据化学方法分析, 所生成的含锂无定形氧化镍具有的组成式为 $Li_xNi_{1-y}M_yO_2$, 式中 x 超过 2, 即 2.2。推测这是由锂盐作为杂质存在所致。

实施例 5

把以 35g/l 量的磷酸 (H_3PO_4) 加到钴含量为 8mol% {Co/(Ni+Co)} 的硝酸钴和硝酸镍 (pH=1.0, 比重: 1.65(20 °C)) 混合物的水溶液中。再把 4.5M 的氢氧化钠水溶液加到混合物中。生成的沉淀用热水洗涤, 于 120 °C 下干燥, 然后用球磨机研磨, 以便合成出尺寸为 50-100 μm 的氢氧化镍粉末。把 3mol 的这种粉末和 6mol 的过二硫酸在 2M 氢氧化钠水溶液中混合, 生成的沉淀用热水洗涤, 再于 110 °C 温度下干燥, 以便合成 $\beta-Ni_{0.92}Co_{0.08}OOH$ 。把 3mol 的这种 $\beta-Ni_{0.92}Co_{0.08}OOH$ 粉末和 6mol 的 $LiOH$ 混合, 再于 350 °C 下热处理, 可获得按本发明含锂的无定形氧化镍 E。按化学方法分析得知产物主要是由 $Li_{1.9}Ni_{0.92}Co_{0.08}O_2$ 组成的。

这些镍酸锂产物再分别经过 X-射线衍射仪分析。结果, 发现所有的产物都显示非尖锐衍射峰, 正如常规镍酸锂 ($LiNiO_2$) 的 X-射线衍射图



以及散射峰所示。这是由产物的无定形结构所致。作为发散光谱的分析结果，得知含锂的无定形氧化镍 A、B 和 E 含磷，并且得知含锂的无定形氧化镍 C 和 D 各自含硼或硅。从而，认为这些的杂质对无定形结构的形成是有效的。

5

常规镍酸锂(LiNiO₂)和实施例1含锂的无定形氧化镍A的X-射线衍射图示于图1。与常规活性物质下不同，按本发明的活性物质A几乎不显示峰。含锂的无定形氧化镍B、C、D和E几乎显示与产品A相同的X-射线衍射图。

10

接着，把各种产物100份和乙炔黑8份的混合物于60mol的正-甲基-2-吡咯烷酮的1%聚偏氟乙烯溶液中捏和。将该膏状体填入孔隙率为90%的泡沫铝中，然后于120℃下干燥产生尺寸为30mm×40mm×0.8mm和额定容量为300mAh的正极板。一块前述正极板，两块有着与正极板相同尺寸的金属锂板，和300ml含1M高氯酸锂的碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯混合物作为电解液被组装成试验电池(A、B、C、D和E；这些符号相应于正极活性物质电池)。为了比较，还生产由作为活性物质的常规镍酸锂(LiNiO₂)组成的电池下。

15

20

正极板在15mA下充电至4.2V(就金属锂而言)。在30mA下放电至2.0V的过程中所测活性物质之单位重量下的容量比列于表1中。

表1

电池	放电容量(mAh/g)
A	320
B	316
C	300
C	300
E	265
F	150

25

正如从表1中所见，具有本发明正极活性物质的电池显示从260-320mAh/g的容量，与含有常规正极板的电池容量，即150mAh/g相比有大幅度的增加。

另外，除改变钴含量外，按与实施例1相同方式生产活性物质。这些

活性物质均与试验电池 A 相同方法生产出按与表 1 相同方式进行充电- 放电试验的电池。图 2 表示放电容量和钴含量间的相互关系。正如在图 2 中所见，当钴含量在从 2-60 mol % { Co / (Ni + Co) } 时，放电容量较不含钴的电池容量大得多。因此，该范围的钴含量是优选的。

5

另外，本发明电池 A、B、C、D 和 E 与常规电池 F 相比，显示连续的放电特性曲线，证明其锂离子是均匀地扩散。作为典型的实施例，在图 3 中给出显示最高放电容量的本发明电池 A 和常规电池 F 的放电特性。具有本发明正极活性物质的电池 A 与具有常规活性物质的电池相比显示更高的放电容量，并且给出连续放电特性曲线。当常规电池放电时，随其端电压落在 3.5 V 以下时，放电容量突然下降。相反，本发明的电池在放电容量逐渐降低时，即使其端电压降至 3.5 V 以下也能放电。

10

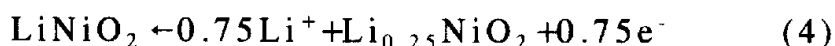
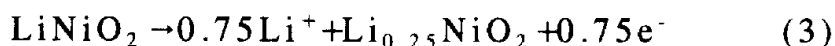
一般来说，本发明含锂的无定形氧化镍即使其端电压降至 3.5 V 以下时也能放电。发现这种特性出现在正极活性物质是无定形的时候。尤其是这种特性出现在钴含量落入 2-60 mol % { Co / (Ni + Co) } 范围内的时候。因此还发现，与没有钴比较，钴的加入可提供充电- 放电循环使用寿命的提高。

15

更重要的是，本发明的正极活性物质能提供超过迄今有可能被认为是理论值，即 275 mA h / g 的容量。通常，按先前所述镍酸锂正极活性物质经历由式 (1) 和 (2) 表示的电极反应。然而，当镍酸锂的镍氧化态超过 3.75 价时，正极活性物质的晶体结构就变得不稳定。此外，正极活性物质的最高充电电压定为 4.2 V 附近。在这种情况下，按通过由下列反应式 (3) 表示的充电反应和下列反应式 (4) 表示的放电反应组成的 0.75 电子反应所测，能实际采用的理论容量为 206 mA h / g。

20

25

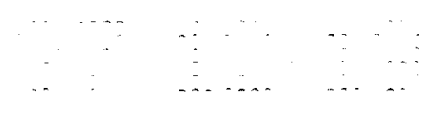


30

然而，具有本发明正极活性物质的电池，即使预定充电条件以便使镍的氧化态处于 3.75 价，也能提供超过理论值的放电容量。除了这一事实以外，上述即使放电电压不高于 3.5 V 时放电也能进行的事实证明，甚至在深放电低于 3 价镍的区域内放电也能进行。

35

如上所述，镍酸锂即使在锂的价态为 3 或以下时也能放电。据报道这

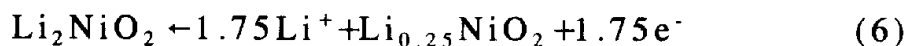
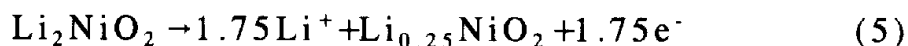


种放电能引起使放电电位中断的晶体结构发生变化。反之，正极活性物质能显示放电电位的连续变化。因此可以推测锂离子很容易从表面上扩散进入本发明无定形正极活性物质中晶体结构的内部。进一步推测本发明的正极活性物质能够放电直到镍的化合价降至了以下，同时保持其晶体结构。

5

在这种情况下，按照通过由下列反应式(5)表示的1.75电子反应测定的理论容量为448mAh/g，该反应式作为放电状态时从 Li_2NiO_2 开始而作为充电状态时以 $\text{Li}_{0.25}\text{NiO}_2$ 结束。假定充电状态是 NiO_2 ，还可预料理论容量高达512mAh/g。当反应式(6)指示放电反应时，则反应式(5)指示充电反应。

10



15

因此，本发明活性物质的组成式可定义为 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ，式中x从大地1到不大于2。不言而喻，当锂作为杂质加入活性物质时，x超过2，例如2.2，正如实施例4所示。

20

前述实施例参照具有金属锂作为负极的锂电池进行说明。然而，很明显，当碳基材料用作负极时也能产生出类似的效果。

25

本发明含锂的无定形氧化镍或由含锂无定形氧化镍制成的锂电池用正极活性物质能提供放电容量提高的电池。另外，所得到的电池表明连续放电电压变化并显示很高的能量密度。按照本发明的生产方法，可以生产本发明的含锂无定形氧化镍。

说明书附图

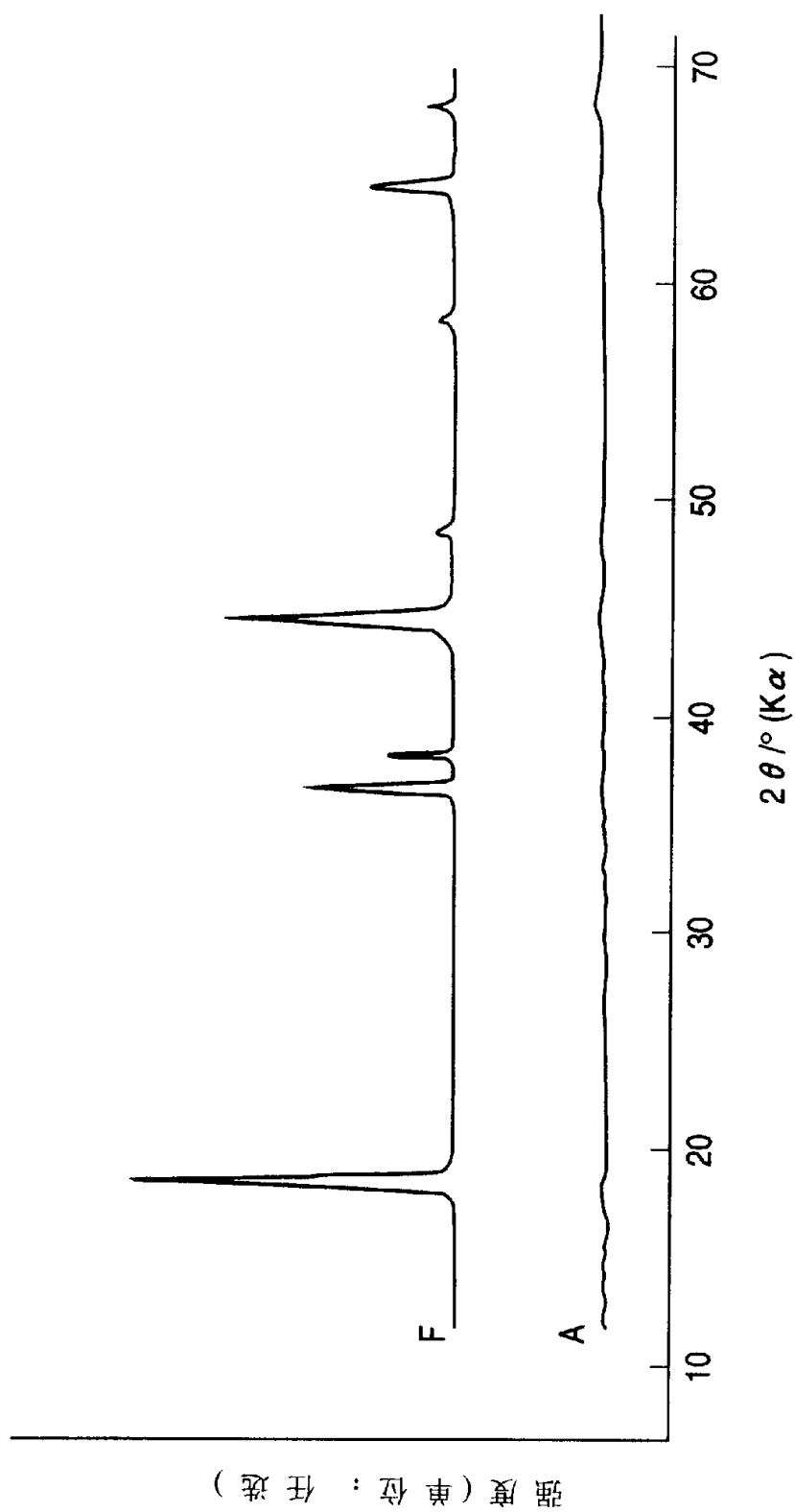


图 1

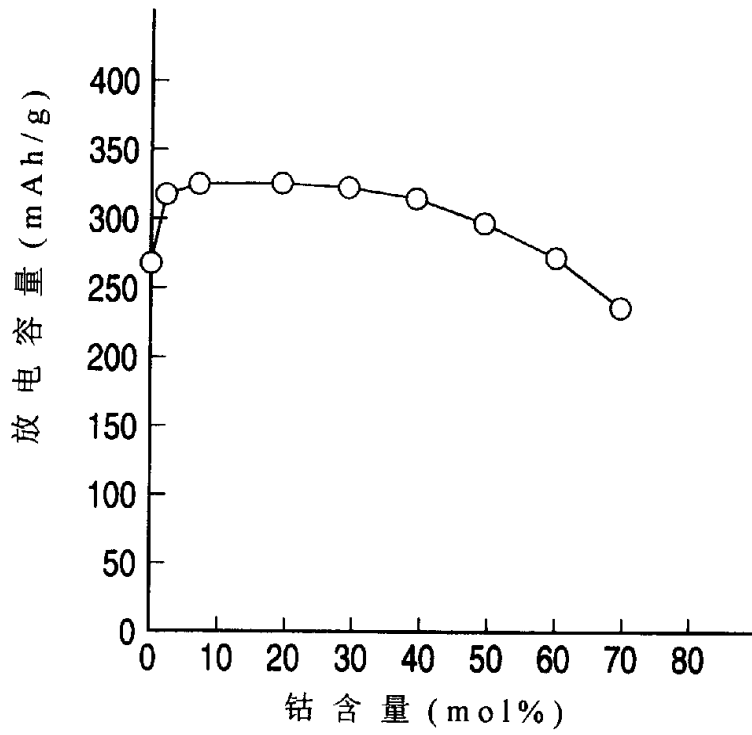


图 2

