

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 4/58 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 10/40 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03800053.9

[45] 授权公告日 2008 年 1 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 100359724C

[22] 申请日 2003.1.8 [21] 申请号 03800053.9

[30] 优先权

[32] 2002.1.8 [33] JP [31] 001724/2002

[32] 2002.10.10 [33] JP [31] 296962/2002

[32] 2002.10.18 [33] JP [31] 303684/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/000065 2003.1.8

[87] 国际公布 WO2003/063275 日 2003.7.31

[85] 进入国家阶段日期 2003.9.8

[73] 专利权人 索尼株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 细谷洋介 山本佳克 佐藤隆史

[56] 参考文献

JP2001-357851A 2001.12.26

JP11-086845A 1999.3.30

JP11-162466A 1999.6.18

审查员 高天柱

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 蔡胜有

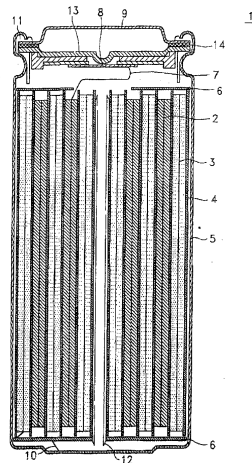
权利要求书 1 页 说明书 60 页 附图 17 页

[54] 发明名称

正极活性材料和利用这种正极活性材料的非水电解质二次电池

[57] 摘要

一种具有大容量和改善的充电/放电循环特性的正极活性材料。非水电解质二次电池包括具有这种正极活性材料的正极(2)、负极(3)和非水电解质。采用由含有 Ni 和 Co 并包括层状结构的第一锂过渡金属复合氧化物和含有 Ni 和 Mn 并包括层状结构的第二锂过渡金属复合氧化物的混合物构成该正极活性材料。



1. 一种阴极活性材料，其特征在于所述阴极活性材料包括具有层状结构并至少含有作为组成成分的锂和镍的锂复合氧化物，其中当全部锂含量的 50% 脱出时，利用 X-射线吸收精细结构分析技术可测得的镍 - K 壳层吸收沿的跃变高度的 50% 位置的位移宽度等于或大于 1.0eV。

2. 根据权利要求 1 的阴极活性材料，其特征在于所述锂复合氧化物进一步含有锰和/或钛。

3. 一种锂离子非水电解质二次电池，其特征在于，锂离子非水电解质二次电池具有分别由阴极活性材料和阳极活性材料构成的阴极和阳极，阴极和阳极活性材料由能够插入和脱出锂离子的材料构成，此锂离子非水电解质二次电池还有具备锂离子导电性的非水电解质，

所述阴极活性材料由锂复合氧化物构成，该锂复合氧化物具有层状结构、至少含有作为组成成分的锂和镍、并且其中当全部锂含量的 50% 脱出时，利用 X-射线吸收精细结构分析技术可测得的镍 - K 壳层吸收沿的跃变高度的 50% 位置的位移宽度等于或大于 1.0eV。

4. 根据权利要求 3 的锂离子非水电解质二次电池，其特征在于所述锂复合氧化物含有锰和/或钛。

5. 根据权利要求 3 的锂离子非水电解质二次电池，其特征在于把在所述阴极活性材料中镍的含量调节至 5% 至 40% 摩尔比的范围。

正极活性材料和利用这种正极 活性材料的非水电解质二次电池

技术领域

本发明涉及用于电池的阴极活性材料，还涉及利用此阴极活性材料的非水电解质二次电池。

背景技术

近年来，由于大量便携式电子设备例如集成了照相机的 VTR、移动电话和膝上型电脑的出现，对二次电池的需求迅速增加。随着这些电子设备小型化和重量轻的趋势，二次电池要想用作便携式能源，就需要更大的能量密度。在二次电池中，由于锂离子二次电池的能量密度大于常规水相电解质二次电池例如铅电池和镍-镉电池的能量密度，因此是令人期待的。

锂离子二次电池实际采用含层状结构的锂-钴复合氧化物、具有尖晶石结构的锂-锰复合氧化物、锂-镍复合氧化物等作为阴极活性材料。

(1) 具有尖晶石结构的锂-锰复合氧化物表现出稳定的晶体结构，同时存在问题是，锂-锰复合氧化物的充电容量低于锂-钴氧化物或锂-镍氧化物的充电容量，其高温存储特性也稍微差一些。

(2) 由于锂-镍复合氧化物在材料成本和供给稳定性方面优于锂-钴复合氧化物，因此它是令人期待的。但存在问题是，锂-镍复合氧化物具有低稳定性的晶体结构，由此降低了充电/放电容量和能量密度和/或削弱了在高温环境下的充电/放电循环特性。

对于获得锂-镍复合氧化物的晶体结构稳定性以抑制充电/放电容量和能量密度降低的方法，例如人们提出了以下方法：一种是利用不同种类的元素取代一部分镍，从而提高循环特性，正如在 JP 特开平 5-280376 和 JP 特开平 8-37007 中描述的那样；一种是利用特定的金属盐等作添加剂，正如在 JP 特开平 7-192721 中描述的那样；一种是在

阴极的合成工艺中调节粘合剂，正如在 JP 特开平 10-302768 中描述的那样。然而，仍需要锂-镍复合氧化物具有更稳定的晶体结构，以满足目前对于电子设备等的更大密度和集成电路等的更高速度的需求，或者对于可移动设备等所要求的环境耐受力。

还提出一种方法，向锂-镍复合氧化物添加晶体结构稳定的尖晶石型锂-锰复合氧化物。但这种方法的缺点在于，尖晶石型锂-锰复合氧化物具有低充电容量，因此降低了阴极的充电/放电容量，没有发挥出锂-镍复合氧化物的大容量。

(3) 锂-钴复合氧化物被广泛采用，因为它最好的平衡了成本和物理性能，例如充电容量和热稳定性。但由于钴的产量小，因此锂-钴复合氧化物存在着成本和供应的稳定性方面的问题。

锂-钴复合氧化物对于锂金属从 4.250V 至 3.00V 的范围进行充电/放电，产生了 3.9V 至 4.0V 或左右的平均放电电压。因此，具有由锂-钴复合氧化物构成的阴极的锂离子电池的过放电状态增加了阳极的电位，由此导致了问题，例如，用作集流体的铜箔的溶解，致使当电池再充电时使电池受到坏影响，例如容量降低。因此，上述锂离子电池采用外部元件例如保护电路以调整在放电最后阶段的电压，这种构成妨碍了上述锂离子电池的小型化和成本降低。

鉴于上述常规情况构思了本发明，本发明提供了具有大充电/放电容量和提高了的阴极能量密度的阴极活性材料，此外，该阴极活性材料不仅能够获得优异的充电/放电循环特性，而且在高温环境下也能够获得此特性，并且本发明还提供了利用此阴极活性材料的非水电解质电池。

在具有由锂-钴复合氧化物构成的阴极的锂离子电池中，本发明还提供能够实现具有大容量和优异的耐过放电性的锂离子非水电解质二次电池的阴极活性材料，还提供利用此阴极活性材料的锂离子非水电解质二次电池。

发明概述

本发明的第一方案的特征在于，阴极活性材料由第一阴极材料和

第二阴极材料的混合物构成，第一阴极材料至少含有 Ni 和 Co 并包括层状结构，第二阴极材料至少含有 Ni 和 Mn 并包括层状结构。

在上述阴极活性材料中，将至少含有 Ni 和 Co 并包括层状结构的第一阴极材料和至少含有 Ni 和 Mn 并包括层状结构的第二阴极材料混合，第一阴极材料具有大容量，而第二阴极材料显示出稳定的晶体结构，结果获得了更大的充电/放电容量、改善的能量密度和即使在高温环境下的优异的充电/放电循环特性。

本发明的非水电解质二次电池包括阴极、阳极和非水电解质，用含有阴极活性材料的阴极活性材料混合物层涂覆阴极集流体从而构成所述阴极，用含有阳极活性材料的阳极活性材料混合物层涂覆阳极集流体从而构成所述阳极。非水电解质二次电池的特点在于，阴极活性材料由第一阴极材料和第二阴极材料的混合物构成，第一阴极材料至少含有 Ni 和 Co 并具有层状结构，第二阴极材料至少含有 Ni 和 Mn 并具有层状结构。

在上述非水电解质二次电池中，采用由至少含有 Ni 和 Co 并具有层状结构的第一阴极材料和至少含有 Ni 和 Mn 并具有层状结构的第二阴极材料的混合物构成的阴极活性材料，第一阴极材料具有大容量，而第二阴极材料显示出稳定的晶体结构，结果获得了更大的充电/放电容量、改善的能量密度和即使在高温环境下的优异的充电/放电循环特性。

此外，本发明的第二方案的特征在于，用于锂离子非水电解质二次电池的阴极活性材料是含有锂-镍复合氧化物的阴极活性材料，此锂-镍复合氧化物具有层状结构，其中利用 XAFS (X-射线吸收精细结构分析) 技术测得的镍-K 壳层吸收沿的跃变高度的 50% 位置 (全部锂含量的一半) 的位移宽度等于或大于 1.0eV。

本发明的锂离子非水电解质二次电池是这样一种二次电池，该电池包括阴极、阳极和非水电解质，阴极由阴极活性材料构成，阴极活性材料由能够插入和脱出锂离子的材料构成，阳极由阳极活性材料构成，阳极活性材料由能够插入和脱出锂离子的材料构成，非水电解质

是通过将电解质分散在非水介质中制备的，其中阴极活性材料是含有锂复合氧化物的阴极活性材料，在该锂复合氧化物中，当全部锂含量的50%脱出时，利用XAFS技术可测得的镍-K壳层吸收沿的跃变高度的50%位置的位移宽度等于或大于1.0eV。

本发明的第三方案的特征在于，阴极活性材料是优选用于锂离子非水电解质二次电池并由第一锂过渡金属复合氧化物和第二锂过渡金属复合氧化物构成的阴极活性材料，第一锂过渡金属复合氧化物主要含有锂和钴并且具有层状结构，第二锂过渡金属复合氧化物具有层状结构，并且它在0.2C的电流下放电至4.25V至3.00V的范围所得到的平均放电电压比第一复合氧化物的低0.05V或更多。

在这种阴极活性材料中，将其平均放电电压比锂-钴复合氧化物的平均放电电压低0.05V或更多的锂过渡金属复合氧化物加入到锂-钴复合氧化物并用于阴极活性材料，从而降低了在放电最后阶段的阴极电位，由此完全改善了耐过放电性。

此外，本发明的锂离子非水电解质二次电池是这样一种二次电池，该二次电池包括阴极、阳极和非水电解质，阴极由阴极活性材料构成，阴极活性材料由能够插入和脱出锂离子的材料构成，阳极由阳极活性材料构成，阳极活性材料类似地由能够插入和脱出锂离子的材料构成，非水电解质具有锂离子导电性，其中所采用的阴极活性材料是上述阴极活性材料，具体而言，该阴极活性材料由主要含锂和钴的第一锂过渡金属复合氧化物和其平均放电电压比第一复合氧化物的低0.05V或更多的第二锂过渡金属复合氧化物构成。

附图的简要说明

图1是表示根据本发明的非水电解质二次电池的纵向截面图；

图2是表示本发明的锂离子非水电解质二次电池的実施方式的截面图；

图3是表示长条形阴极的结构透视图；

图4是沿图2的线A-A的、表示螺旋卷绕电极构件的截面图；

图5是表示螺旋卷绕电极构件的另一实施例的截面图；

图 6 是表示螺旋卷绕电极构件的另一实施例的截面图；

图 7 仍是表示螺旋卷绕电极构件的另一实施例的截面图；

图 8 是表示螺旋卷绕电极构件的另一实施例的截面图；

图 9 是表示对于未充电产品和 50% - 充电产品的 XAFS 测量（实施例 37）结果的曲线；

图 10 是表示对于未充电产品和 50% - 充电产品的 XAFS 测量（比例 13）结果的曲线；

图 11 是表示本发明的锂离子非水电解质二次电池的実施方式的截面图；

图 12 是表示长条形阴极的结构透视图；

图 13 是沿图 11 的线 A-A 的、表示螺旋卷绕电极构件的的截面图；

图 14 是表示螺旋卷绕电极构件的另一实施例的截面图；

图 15 是表示螺旋卷绕电极构件的另一实施例的截面图；

图 16 仍是表示螺旋卷绕电极构件的另一实施例的截面图；以及

图 17 是表示螺旋卷绕电极构件的另一实施例的截面图。

本发明的最佳实施方式

现在将参考附图详细描述根据本发明实施方式的阴极活性材料和利用此阴极活性材料的非水电解质二次电池。

如图 1 所示，非水电解质二次电池 1 这样构成：在将隔膜 4 放置在长条形阴极 2 和长条形阳极 3 之间的同时，以紧密接触方式螺旋卷起阴、阳极 2、3，将由此获得的电极构件装入电池容器 5 中。

利用由阴极活性材料、粘合剂和导电材料构成的阴极混合材料以层状形式涂覆阴极集流体，由此获得阴极 2。粘合剂可采用热塑性树脂，例如聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯和聚乙烯。导电材料可采用人造石墨和碳黑等。具体而言，阴极集流体由金属箔例如铝箔构成。

阴极活性材料由第一阴极材料和第二阴极材料的混合物构成。

根据本发明的第一方案，阴极活性材料是由至少含 Ni 和 Co 并具有层状结构的第一阴极材料和至少含 Ni 和 Mn 并具有层状结构的第二阴极材料的混合物构成的。

第一阴极材料是第一锂过渡金属复合氧化物，它具有层状结构并由下面的化学式(1)表示。



这里 M 是任意一种或多种的过渡金属或从长式周期表的 2、3 和 4 族元素中选出的元素，且 x、y 和 z 分别满足 $0.90 \leq x < 1.1$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.50$ 和 $0.01 \leq z \leq 0.10$ 。

上述化学式(1)中的 M 具体表示为可均匀分散在第一锂过渡金属复合氧化物的晶粒中的一种或多种元素。更优选的，M 是从 Fe、Co、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg 和 Ga 中选出的任意一种或多种元素。

第二阴极材料是第二锂过渡金属复合氧化物，它具有层状结构并由下面的化学式(2)表示。



这里 M' 是任意一种或多种的过渡金属或从长式周期表的 2、3 和 4 族元素中选出的元素，s、t 和 u 分别满足 $0.90 \leq s < 1.1$ 、 $0.05 \leq t \leq 0.50$ 和 $0.01 \leq u \leq 0.30$ 。

上述化学式(2)中的 M' 具体表示为可均匀分散在第二锂过渡金属复合氧化物的晶粒中的一种或多种元素。更优选的，M' 是从 Fe、Co、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg 和 Ga 中选出的任意一种或多种元素。

相对于全部阴极活性材料，优选以 15wt% 或更高至 85wt% 或更低的混合比、更优选以 30wt% 或更高至 70wt% 或更低的混合比包含第一锂过渡金属复合氧化物和第二锂过渡金属复合氧化物。在阴极活性材料中，第一锂过渡金属复合氧化物的混合比降低至低于 15wt% 就意味着第二锂过渡金属复合氧化物的混合比升高至高于 85wt%，同样增加了低容量第二锂过渡金属复合氧化物对全部阴极活性材料的比例，由此导致了阴极活性材料的最初容量的降低，没有表现出第一锂过渡金属复合氧化物的的大容量。相反，第一锂过渡金属复合氧化物的混合比升高至高于 85wt% 就意味着第二锂过渡金属复合氧化物的混合比降低至低于 15wt%，同样导致了阴极活性材料的晶体结构不稳定，这样在重复的充电/放电循环下加快了晶体结构的破坏，从而在高温环境下

导致了充电/放电循环容量保持率的显著降低。

因此，在阴极活性材料中，第一锂过渡金属复合氧化物和第二锂过渡金属复合氧化物各自以 15wt%或更高至 85wt%或更低的比率混合使得第一锂过渡金属复合氧化物和第二锂过渡金属复合氧化物相应于充电/放电弥补了充电/放电容量的改变和晶体结构的改变，由此使晶体结构的改变最小化，因而达到了提高的充电/放电循环容量保持率。

在阴极活性材料中，优选将第一锂过渡金属复合氧化物和第二锂过渡金属复合氧化物的平均粒径调节至 $30\mu\text{m}$ 或更低，更优选，从 $2\mu\text{m}$ 或更高至 $30\mu\text{m}$ 或更低。在阴极活性材料中，第一锂过渡金属复合氧化物和第二锂过渡金属复合氧化物的平均粒径降低至低于 $2\mu\text{m}$ 增加了在阴极活性材料和电解质之间的接触面积，由此促进了电解液的分解，从而导致了高温环境下的特性下降。相反，第一锂过渡金属复合氧化物和第二锂过渡金属复合氧化物的平均粒径提高至大于 $30\mu\text{m}$ ，则难以充分地混合第一锂过渡金属复合氧化物和第二锂过渡金属复合氧化物，由此引起了在高温环境下初始容量的降低和/或充电/放电循环容量保持率的降低。

因此，在阴极活性材料中，将第一锂过渡金属复合氧化物和第二锂过渡金属复合氧化物的平均粒径调节至 $30\mu\text{m}$ 或更低可以使在阴极活性材料和电解液之间的接触面积最小，还可以充分混合第一锂过渡金属复合氧化物和第二锂过渡金属复合氧化物，由此获得了在高温环境下更大的初始容量和提高的充电/放电循环容量保持率。

在阴极活性材料中，优选将在第一锂过渡金属复合氧化物中的 Co 部分和在第二锂过渡金属复合氧化物中的 Mn 部分调节至 0.05 或更高至 0.50 或更低的范围。在阴极活性材料中，将 Co 部分和 Mn 部分调节至低于 0.05 致使第一锂过渡金属复合氧化物和第二锂过渡金属复合氧化物的晶体结构不稳定，由此在反复充电/放电循环下破坏了阴极活性材料的晶体结构，从而导致充电/放电循环特性的降低。相反，将 Co 部分和 Mn 部分调节至高于 0.5 使阴极活性材料形成会引起充电/

放电容量降低的晶体结构，由此导致充电/放电容量的降低。

因此，在阴极活性材料中，将第一锂过渡金属复合氧化物中的 Co 部分和第二锂过渡金属复合氧化物中的 Mn 部分调节至 0.05 或更高至 0.50 或更低的范围抑制了晶体结构的恶化，由此获得了改进的充电/放电循环特性。并且，将 Co 部分和 Mn 部分调节至 0.05 或更高至 0.50 或更低的范围使阴极活性材料形成大容量的晶体结构，由此获得了更大的充电/放电容量。

通过以下方式制备第一锂过渡金属复合氧化物和第二锂过渡金属复合氧化物：按照各组成混合锂、镍、钴、锰等的碳酸盐，在 600℃ 至 1100℃ 的温度范围内、在空气或氧气氛中烧结碳酸盐的混合物。应注意，这不表示原料限定为碳酸盐，也可以采用其它原料例如氢氧化物、氧化物、硝酸盐和有机酸盐。作为选择，含有锂、镍、钴和锰的复合氢氧化物和/或复合碳酸盐也可作为用于第一锂过渡金属复合氧化物和第二锂过渡金属复合氧化物的材料。

上述阴极活性材料由大容量的第一锂过渡金属复合氧化物和具有稳定晶体结构的第二锂过渡金属复合氧化物构成，由此实现了更大的充电/放电容量和晶体结构的稳定。因此，阴极活性材料成功实现了更大的充电/放电容量、更大的能量密度以及提高的在高温环境下的充电/放电循环容量保持率。如前所述，通过调节第一锂过渡金属复合氧化物与第二锂过渡金属复合氧化物的混合比、第一锂过渡金属复合氧化物和第二锂过渡金属复合氧化物的平均粒径、第一锂过渡金属复合氧化物中的 Co 部分和第二锂过渡金属复合氧化物中的 Mn 部分、或者在第一锂过渡金属复合氧化物和第二锂过渡金属复合氧化物中添加元素的存在和缺乏，阴极活性材料还获得了更大的初始容量和更优异的充电/放电循环容量保持率。

用由阳极活性材料和粘合剂构成的阳极混合材料涂覆阳极集流体，从而获得阳极 3。对于阳极活性材料，采用下述材料：在对于锂金属在 2.0V 或更低的电位下、它能够电化学地插入和脱出锂。可采用的材料的例子包括碳质材料，例如非石墨化碳、人造石墨、天然石墨、

热解碳、焦炭(沥青焦炭、针状焦炭、石油焦炭等)、石墨、玻璃碳(玻璃状碳)、烧结后的有机聚合物(通过以适当温度烧结酚醛树脂、呋喃树脂等获得的碳化有机聚合物)、纤维碳、活性碳和碳黑。

作为选择,还可以采用能够与锂合金化的金属以及能够与锂合金化的金属构成的合金化合物作为用于阳极活性材料的材料。假设还包括半导体元素,能够与锂合金化的金属的例子包括 Mg、B、Al、Ga、In、Si、Sn、Pb、Sb、Bi、Cd、Ag、Zn、Hf、Zr 和 Y。作为选择,同样还可以采用氧化物例如氧化钨、氧化钼、氧化钨、氧化钛、氧化锡或者确保相对低的电位并且确保插入和脱出锂离子的那些以及其它氮化物。对于阳极集流体,采用金属,例如铜箔。对于导电材料,采用与制造阴极 2 所用的导电材料类似的材料,包括碳质材料,例如人造石墨和碳黑和粉末状的金属。

利用任意一种方法制造阴极 2 和阳极 3,例如:第一种,将粘合剂、导电材料等加入到阴极活性材料和阳极活性材料,并且将溶剂添入其中,由此制成涂覆混合物;另一种,将粘合剂等加入到阴极活性材料和阳极活性材料,并加热混合物,由此制成涂覆混合物;再一种,分别对阴极活性材料和阳极活性材料、或者对添加有导电材料的其混合物、或者对进一步添加有粘合剂的其混合物进行处理例如模制,由此形成模制电极构件。然而,这不表示阴极 2 和阳极 3 的制造限于上述方法。

在阴极 2 的制造过程中,例如,以预定比例向通过混合第一锂过渡金属复合氧化物和第二锂过渡金属复合氧化物制成的阴极活性材料添加上述导电材料和上述粘合剂以制备阴极混合材料,将阴极混合材料进一步分散在有机溶剂例如 N-甲基-2-吡咯烷酮中,从而获得浆料形式的阴极混合材料。接着,将浆料形式的阴极混合材料均匀涂覆在阴极集流体上以形成阴极活性材料混合层,然后烘干并进行模制,从而获得阴极 2。

在阳极 3 的制造过程中,以预定的比例混合阳极活性材料和粘合剂,获得浆料形式的阳极混合材料。接着,将浆料形式的阳极混合材

料均匀涂覆在阳极集流体上以形成阳极活性材料混合层，然后烘干并进行模制，从而获得阳极 3。在阴极 2 和阳极 3 的制造过程中，不管是否采用粘合剂，通过对其上施加热量的阴极活性材料和阳极活性材料进行压力模制，还可获得加固阴极 2 和加固阳极 3。

采用下述任意一种方法利用阴极 2 和阳极 3 制造非水电解质二次电池 1，例如一种是在将隔膜 4 放置在阴极 2 和阳极 3 之间的同时围绕芯材螺旋地卷起阴阳极，另一种是在将隔膜 4 放置在阴极 2 和阳极 3 之间的同时层叠阴极 2 和阳极 3。

电解质可以是下述的任意一种：通过非水溶剂中溶解电解质盐制成的非水电解液；含有电解质盐的固体电解质；以及通过将由非水溶剂和电解质盐构成的非水电解液注入到基质聚合物中制成的凝胶电解质。

通过适当地组合有机溶剂和电解质盐制成非水电解液。有机溶剂可以是利用非水电解液系统的电池所用的任意溶剂。有机溶剂的例子包括碳酸异丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、 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、二乙醚、环丁砜、甲基环丁砜、乙腈、丙腈、苯甲醚、醋酸酯、乳酸酯和丙酸酯。电解质盐可以是在利用非水电解液系统的电池中所采用的任意电解质盐，例如 LiCl 、 LiBr 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 和 $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2$ 等。

固体电解质可以是任何无机固体电解质和聚合物固体电解质，只要这些电解质具有锂离子导电性。无机固体电解质的例子包括氮化锂和碘化锂等。聚合物固体电解质由含有任意的上述电解质盐的聚合物构成。对于聚合物，例如可采用醚类聚合物如聚环氧乙烷及其交联产物以及酯类聚合物如聚甲基丙烯酸酯和聚丙烯酸酯。

用于凝胶电解质的基质聚合物可以是在吸收了非水电解液之后可以形成胶体的任何种类的有机聚合物。基质聚合物的例子包括：含氟

聚合物，例如聚偏二氟乙烯和聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物；酯类聚合物，例如聚环氧乙烷及其交联产物；以及聚丙烯腈等。尤其是，对于凝胶电解质的基质聚合物，优选采用含氟聚合物，这是因为它的氧化还原稳定性。

尤其是，优选采用含氟聚合物材料以便满足氧化还原稳定性。聚合物的适当分子量在 300,000 至 800,000 范围内或者此范围左右。

具体而言，通常以下述方式实现电解质向聚合物中的分散：将聚合物例如聚偏二氟乙烯溶解在通过向非水溶剂中溶解电解质制成的非水电解液中，从而获得溶胶聚合物。

如上所述，由于电解质盐包含在非水电解液中，使得用于凝胶电解质的基质具备离子导电性。

此外，固体电解质既可以是无机固体电解质，也可以是聚合物固体电解质，只要这些电解质具有锂离子导电性。无机固体电解质的例子包括：结晶固体电解质例如氯化锂和碘化锂；和非晶固体电解质，例如包括 $\text{LiI} \cdot \text{Li}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{S}_6$ 体系玻璃和 $\text{LiI} \cdot \text{Li}_2\text{S} \cdot \text{B}_2\text{S}_6$ 体系玻璃的锂离子导电玻璃。

另外，聚合物固体电解质由电解质盐和将要溶解电解质盐的聚合物构成。对于聚合物，可采用醚类聚合物如聚环氧乙烷及其交联产物，以及酯类聚合物如聚甲基丙烯酸酯和聚丙烯酸酯。

通常来讲，构造本发明的非水电解质二次电池，使得上述螺旋卷绕的电极和非水电解质包封在金属或塑制壳体等中，优选将螺旋卷绕的电极和非水电解质装入膜状外壳中，从而达到重量轻和厚度薄的要求。形成膜状外壳的叠层膜可选用的材料包括：塑料例如聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、熔融聚丙烯(PP)、铸塑聚丙烯(CPP)、聚乙烯(PE)、低密度聚乙烯(LDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、直链状低密度聚乙烯(LLDPE)和含聚酰胺的合成聚合物材料(商品名：Nylon:Ny)，铝(Al)用作不可渗透的阻挡膜。

叠层膜的最典型构成可以例示为，通过组合 PET/Al/PE 获得的外层/金属层(阻挡膜)密封层的构成形式。作为选择，叠层膜的构成不

仅限于上述组合，Ny/Al/CPP、PET/Al/CPP、PET/Al/PET/CPP、PET/Ny/Al/CPP、PET/Ny/Al/Ny/CPP、PET/Ny/Al/Ny/PE、Ny/PE/Al/LLDPE、PET/PE/Al/PET/LDPE和PET/Ny/Al/LDPE/CPP的任何其它组合也可以应用于外层/金属膜/密封层的构成。除Al之外的任何金属也可用于金属膜是理所当然的。

在本发明的锂离子非水电解质二次电池包括含本发明的阴极活性材料的阴极、阳极和非水电解质这些必不可少的组件的同时，对电池的形式没有特殊的限制，电池可具有各种形式例如圆柱体、方形、硬币形、钮扣型、层叠密封等。为了获得更安全的封闭式非水电解质二次电池，作为优选，要求锂离子非水电解质二次电池进一步包括响应电池内部的压力增加进行工作的装置，如安全阀，从而在处于不正常状态例如过充电时切断电流。

本发明的非水电解质二次电池由上述各种材料构成，尤其是特殊的阴极活性材料，因此表现出具有大容量并且在耐过放电性方面表现优异。

在圆柱形非水电解质二次电池1的制造过程中，首先，在将由多孔聚烯烃膜制成的隔膜4放在由此制成的阴极2和阳极3之间的同时，将阴阳极卷绕多次，从而获得螺旋卷绕的电极构件。在由镀镍的铁制成的电池容器5中、利用安装在电极构件的上、下表面的绝缘体板6封闭螺旋卷绕的电极构件。由以下方式获得阴极2的集流：从阴极集流体中抽取出由铝制成的阴极引线7的一端，同时将另一端焊接到电流中断薄板8以建立与电池帽9的电连接。由以下方式获得阳极3的集流：从阳极集流体中抽取出由镍制成的阳极引线10的一端，同时将另一端焊接到电池容器5的底部。

接下来，将制好的非水电解液注入到其中含有上述电极构件的电池容器5中，之后，由绝缘体密封衬垫11堵住电池容器5，从而固定电池帽9。具体而言，非水电解质二次电池1具有连接到阴极引线7和阳极引线10的中心钉12、当非水电解质二次电池1内部的压力增加到高于预定值时用于让气体从非水电解质二次电池1中排出的安全

阀 13、以及用于防止非水电解质二次电池 1 内部的温度升高的 PTC(正温度系数)元件 14。

对于构成阴极 2 的阴极活性材料,如此构成的非水电解质二次电池采用大容量的第一锂过渡金属复合氧化物和具有稳定的晶体结构的第二锂过渡金属复合氧化物的混合物,由此实现了更大的充电/放电容量和稳定的晶体结构。因此非水电解质二次电池 1 成功获得了在室温和高温环境下提高的充电/放电循环容量保持率,并且具有更大的充电/放电容量和更大的能量密度。

本发明还有效应用于利用卷绕方法制造方形非水电解质二次电池。在此情况下,以这样的方式进行制造:调节芯体的内径,使其与在电池制造中的卷绕步骤时所采用的椭圆芯体中具有最大曲率的部分的直径一致。

本发明的第二方案的特征在于,用于锂离子非水电解质二次电池的阴极活性材料是含有锂-镍复合氧化物的阴极活性材料,此锂-镍复合氧化物具有层状结构,其中利用 XAFS(X-射线吸收精细结构分析)技术测得的镍-K壳层吸收沿的跃变高度的 50%位置(全部锂含量的一半)的位移宽度等于或大于 1.0eV。

接下来详细描述本发明的阴极活性材料。应注意,除了特殊说明之外,在此说明书中的“%”表示质量百分比。

如上所述,本发明的阴极活性材料用于锂离子非水电解质二次电池,包含具有层状结构和至少含有作为组成成分的锂和镍的锂复合氧化物。

在上述锂复合氧化物中,当全部锂含量的 50%脱出时,利用 X-射线吸收精细结构分析(XAFS)技术测得的镍-K壳吸收沿的跃变高度的 50%位置的位移宽度等于或大于 1.0eV。这样获得的阴极活性材料具有大的容量,并且在高温环境下工作时在耐力方面非常优异。

可用于锂过渡金属复合氧化物的优选材料包括例如 LiNiO_2 那样的材料或者具有层状结构、主要含有镍和锂并能够让锂插入其中并从中脱出的材料。作为选择,还可以采用现有的材料,其本身通过利用

不同种类的元素代替一部分组成而制成。

上述构成有助于改善在锂-镍复合氧化物中镍离子氧化态的环境忍耐力。

接下来描述 X-射线吸收精细结构(XAFS)分析。

众所周知, 由于内壳层电子的电子跃迁, 因此元素具有吸收特定能量的 X-射线的性能。具体而言, 当达到特定值的能量或更高时, 测量特定元素的 X-射线吸收光谱产生了吸收量迅速增加。这称作吸收沿通过在吸收沿附近的精细结构反映出所测量元素处于哪一种形式或者其周围环境, 这样利用精细结构的分析进行电子状态和局部结构的分析。

特别是, 通过从吸收光谱减去背景以及通过在跃变附近或吸收沿周围将范围扩展约几十电子伏特所获得的结构称作 X-射线吸收精细结构(XAFS), 通过 XAFS 主要反映了中心元素的电子状态。LiNiO₂ 同样表明, 随着充电, 吸收沿移向较高能量侧(例如, DENKI KAGAKU, 66(1998)968 及其它)。

本发明进行下述调节: 在上述锂过渡金属复合氧化物的 Ni-K 壳层吸收沿的 XANES 光谱中, 当焦点设置在吸收沿的跃变高度的 50% 能量值上时, 在最初状态和通过充电脱出 50% 的锂所获得的状态(以下称作 50% 充电状态)之间能量值的位移宽度等于或高于 1.0eV。

在锂-镍氧化物中, 众所周知, 氧上的电子对充电/放电具有很大的影响(Journal of Power Sources, 97-98(2001)326.及其它), 在充电时驱散了氧上的电子。

因此, 当充电时锂-镍氧化物暴露于高温下的时候, 发生氧的去除, 由此引起活性材料的分解, 进而降低了容量。换句话说, 优选需要减少镍上的电子, 而不是氧的, 以抑制容量的降低。

因此, 根据本发明, 带有所指出的 XANES 光谱改变的、并导致了镍上大状态改变的锂复合氧化物用于阴极活性材料。

在本发明中采用的锂复合氧化物还优选包含锰(Mn)和钛(Ti)的任意一种或两种。含有这些元素可以进一步扩展在最初状态和 50%

充电状态之间的能量值的位移宽度范围。

下面描述如何制备锂复合氧化物。

通过下述方式获得锂过渡金属复合氧化物：根据各组成制备和混合用作过渡金属源的 Ni、Co、Mn 和 Ti 的氢氧化物；将用作锂源的 LiOH 加入到氢氧化物的混合物；以及在氧气氛中、以 600℃ 至 1100℃ 的温度范围烧结混合物。

在此情况下，不表示过渡金属源的可用原料限于上述那些，还可以采用过渡金属的碳酸盐、硝酸盐和硫酸盐等。

作为选择，也可以采用含有多种过渡金属的复合过渡金属的氢氧化物盐和碳酸盐。

同时，对于锂源的原料，也可以采用 Li_2O 、 Li_2CO_3 和 LiNiO_3 等代替氢氧化物。

下面，描述本发明的锂离子非水电解质二次电池。

非水电解质二次电池包括阴极、阳极和非水电解质，所述阴极由上述锂复合氧化物构成的阴极活性材料组成，所述阳极由能够向其中和从其中吸收和释放锂的材料构成的阳极活性材料组成。

此处，在阴极活性材料中所含的镍量相对于阴极活性材料的总量优选在 5% - 40% 摩尔比的范围内。认为在上述范围内的镍含量是有效的，因为容易产生有利于向其中和从其中插入/脱出锂离子的晶体结构和电子状态。在上述范围以外的镍含量可能导致充电/放电容量的大幅度降低。

对于阳极活性材料，优选采用在相对于锂金属为 2.0V 或更低的电位下、能够向其中和从其中电化学地吸收和释放(插入/脱出)锂的材料，对它的形状和种类没有特别的限制。可采用的材料的例子包括非石墨化碳、热解碳、焦炭(沥青焦炭、针状焦炭、石油焦炭等)、石墨(天然石墨、人造石墨和石墨)、玻璃碳(玻璃状碳)、烧结后的有机聚合物(通过以适当温度烧结酚醛树脂、呋喃树脂等获得的碳化有机聚合物)、纤维碳、活性碳和碳黑等。

用于阳极活性材料的其它可能的材料包括：形成含有锂和铝、铅、

铜、铟等的任意一种的锂合金的材料；金属氧化物例如氧化铁、氧化钆、氧化钼、氧化钨、氧化钛、氧化锡，或者保证相对低的电位、能够向其中和从其中吸收和释放锂的那些氧化物，和金属间化合物，以及同样能够向其中和从其中吸收和释放锂的氮化物，和能够向其中和从其中吸收和释放锂的聚合物例如聚乙炔（polyacetylene）和聚吡咯（polypyrrole）。

应注意，向上述碳质材料或合金化材料中的插入锂可以在电池制成之后在电池中电化学地，进行或者可以在电池制造之前或之后随着从阴极或从阴极以外的锂源的供应而进行。作为选择，锂的插入还可以通过材料合成而实现，通过这种方法，在制造电池时阳极活性材料以含锂材料的方式获得。

在本发明的锂离子非水电解质二次电池中，阴极或阳极可典型地按照下述方式制造：在长条形或矩形集流体的相反的面上形成涂覆有含上述活性材料和粘合剂的阴极混合材料或阳极混合材料的阴极活性材料混合物层和阳极活性材料混合物层。

这不表示对集流体有特殊的限制，还可以采用任何一种具备集流功能的集流体。从形式考虑，可以采用箔状或网状的集流体例如网板和金属网代替上述结构。对于阴极集流体可采用的材料包括铝、不锈钢和镍等；对于阳极集流体可采用的材料包括铜箔、不锈钢和镍箔，这些材料不能够与锂合金化。

阴极混合材料或阳极混合材料可通过以下方式获得：向上述活性材料中添加现有的粘合剂例如聚偏二氟乙烯、聚乙烯吡咯烷酮氟化物、苯乙烯-丁二烯树脂和/或如果情况允许，现有的添加剂，包含导电材料例如石墨。

典型通过以下方式获得阴极活性材料混合物层或阳极活性材料混合物层：将阴极混合材料或阳极混合材料涂覆在集流体的相反的面上；烘干所得到的涂覆层。具体而言，将粘合剂和有机溶剂等混合，得到以浆料形式的混合材料，然后将浆料形式的混合材料涂覆在集流体上并烘干，由此获得阴极活性材料混合物层或阳极活性材料混合物层。

作为选择，还可以通过以下方式获得加强电极，即无论是否存在粘合剂，对其上施加了热量的活性材料进行压力模制。

在本发明的锂离子非水电解质二次电池包括含本发明的阴极活性材料的阴极、阳极和非水电解质这些必不可少的组件的同时，对电池的形式没有特殊的限制，电池可具有各种形式例如圆柱体、方形、硬币形、钮扣形等。

此外，为了获得更安全的封闭式非水电解质二次电池，作为优选，要求锂离子非水电解质二次电池进一步包括响应电池内部的压力增加进行工作的装置，如安全阀，从而在处于不正常状态例如过充电时切断电流。

本发明的非水电解质二次电池由上述各种材料构成，尤其是特殊的阴极活性材料，因此表现出具有大容量并且随着充电/放电循环在容量保持率方面表现优异。

根据本发明的第三方案，阴极活性材料是优选用于锂离子非水电解质二次电池并由第一锂过渡金属复合氧化物和第二锂过渡金属复合氧化物构成的阴极活性材料，第一锂过渡金属复合氧化物主要含有锂和钴并且具有层状结构，第二锂过渡金属复合氧化物具有层状结构并且它在0.2C的电流下放电至4.25V至3.00V的范围所得到的平均放电电压比第一复合氧化物的低0.05V或更多。

现在详细描述本发明的阴极活性材料。应注意，除了特殊说明之外，在此说明书中的“%”表示质量百分比。

如上所述，本发明的阴极活性材料由主要含有锂和钴并且具有层状结构的第一锂过渡金属复合氧化物A和以层状化合物的方式获得的并且其在0.2C的电流下放电至4.25V至3.00V的范围所得到的平均放电电压比上述氧化物A的低0.05V或更多的第二锂过渡金属复合氧化物B的混合物构成。因此，利用作为阴极活性材料的这些复合氧化物的混合物，可以获得具有大容量和优异的耐过放电性的非水电解质二次电池。

在本发明的阴极活性材料中采用的第一锂过渡金属复合氧化物A

需要为例如 LiCoO_2 那样的材料或者主要含有锂和钴、能够向其中和从其中插入和脱出锂并且具有层状结构的那些材料。

还允许采用通过用不同种类的元素例如 Al 和 Mg 或过渡金属元素例如 Ni 和 Mn 代替一部分组成成分例如钴，或者例如代替约 10% 摩尔比的所获得的任何材料。

应注意，在此说明书中所描述的“主要含锂和钴”表示在复合氧化物中所含的 (Li + Co) 的含量等于或大于 40% 的摩尔比。

例如，通过将锂源例如碳酸锂加入到主要含钴的氧化物中，以及通过在 $600^\circ\text{C} - 1100^\circ\text{C}$ 范围的温度下、在空气气氛中烧结混合物，从而获得上述锂过渡金属复合氧化物 A。对于复合氧化物 A 的材料，还可以采用含有这些元素的复合氢氧化物、复合碳酸盐、有机酸盐以及氧化物等。合成并不限定为上述方法，也可以采用任何一种选择性方法例如水热合成。

同时，在本发明中采用的第二锂过渡金属复合氧化物 B 需要是这样一种材料：该材料包括能够向其中和从其中插入和脱出锂的层状化合物，在 0.2C 的电流下放电至 4.25V-3.00V 的范围内所得到的该材料的平均放电电压比上述复合氧化物 A 的低 0.05V 或更多。

采用其平均放电电压调节至上述值的这样添加的材料，降低了在放电的最终阶段的阴极电位，抑制了阳极电位的提高，从而获得了改善的耐过放电性。

第二锂过渡金属复合氧化物 B 的材料没有特别的限制，可以采用其平均放电电压比第一复合氧化物 A 的低 0.05V 或更多的任意一种材料，例子包括用过渡金属元素例如 Ni 和 Mn 取代在上述锂 - 钴复合氧化物中的 20% 或更多的钴所得到的复合氧化物，具体而言，由化学式 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (设定 “ $x+y+z=1$ ”) 表示的氧化物。

例如通过下述方式得到上述复合氧化物 B：将锂源例如氢氧化锂加入到通过共沉积由主要含镍的无机盐溶液得到的复合氢氧化物，并在 600°C 至 1100°C 的温度范围下、在空气或氧气氛中烧结混合物。对于复合氧化物 B 的材料，还可以采用含有这些元素的复合碳酸盐、有

机酸基盐以及氧化物等。合成并不限定为上述方法，也可以采用任何一种选择性方法例如固相合成和水热合成，或者采用在获得物质的上述性能方面有效的那些方法。

利用现有的混合方法进行第一锂过渡金属复合氧化物 A 和第二锂过渡金属复合氧化物 B 的混合。作为选择，还可以采用将一种颗粒粘接到另一种颗粒上以获得复合颗粒的方法。

至于复合氧化物 A 对复合氧化物 B 的混合比，在氧化物混合物(氧化物 A + 氧化物 B)中第二锂过渡金属复合氧化物 B 的份数优选在 4% 或更多至 50% 或更少的范围内。具体而言，这是因为复合氧化物 B 的份数减少至 4% 以下将很难充分地降低阴极电位，由此导致耐过放电性的降低；而复合氧化物 B 的份数升高至 50% 以上将把放电曲线移向低电压侧，由此在正常使用的条件下也容易降低电池容量。

优选将第二锂过渡金属复合氧化物 B 调节成具有颗粒结构，其中 $5\mu\text{m}$ 或更低的一次颗粒聚集成二次颗粒。一次颗粒的尺寸增加至大于 $5\mu\text{m}$ 会引起颗粒破裂，这是由于随着充电/放电颗粒的膨胀和收缩所引起的，因此容易使循环特性降低。

还优选将锂过渡金属复合氧化物 A 和 B 调节成具有 $30\mu\text{m}$ 或更低的平均粒径，更优选在 $2-30\mu\text{m}$ 的范围内。具体而言，平均粒径增至 $30\mu\text{m}$ 以上，则很难充分地将复合氧化物混合在一起，在电极内部产生电位分布，因此在某些情况下不能完全达到所想要的效果。

在本发明的锂离子非水电解质二次电池包括含本发明的阴极活性材料的阴极、阳极和非水电解质这些必不可少的组件的同时，对电池的形式没有特殊的限制，电池可具有各种形式例如圆柱体、方形、硬币形、钮扣型、层叠密封等。为了获得更安全的封闭式非水电解质二次电池，作为优选，要求锂离子非水电解质二次电池进一步包括响应电池内部的压力增加进行工作的装置，如安全阀，从而在处于不正常状态例如过充电时切断电流。

本发明的非水电解质二次电池由上述各种材料构成，尤其是特殊的阴极活性材料，因此表现出具有大容量并且在耐过放电方面表现优

异。

在本发明的锂离子非水电解质二次电池中，利用任意一种方法制造阴极和阳极，例如：第一种，将现有的粘合剂和现有的导电材料等加入到材料中并且进一步将溶剂添入混合物，涂覆由此制成的混合物；另一种，涂覆通过添加现有的粘合剂并通过加热混合物所制备的混合物；再一种，对材料本身、或者添加有粘合剂的其混合物、或者进一步添加有导电材料的其混合物进行处理例如模制，由此形成模制电极构件。阴极和阳极的制造并不限于上述方法。具体而言，材料添加了粘合剂和有机溶剂等，以获得浆料形式的混合材料，将所形成的浆料混合材料涂覆在集流体上并烘干，由此获得阴极或阳极。作为选择，不管是否采用粘合剂，通过对其上施加热量的活性材料进行压力模制，还可以获得具有预定强度的电极。

采用下述任意一种方法制造非水电解质二次电池，例如一种是在将隔膜放置在阴极和阳极之间的同时围绕芯材卷起阴、阳极，而另一种是按顺序层叠电极和隔板。本发明在应用于利用卷起方法制造方形电池的情况下同样有效。

实施例

接下来具体描述利用了用于本发明的阴极活性材料的非水电解质二次电池的实施例和对比例。在下面的描述中，假设非水电解质二次电池是圆柱形非水电解质二次电池。

实施例 1

首先，以下述方式制备第一锂过渡金属复合氧化物(A)。对于第一锂过渡金属复合氧化物材料，采用可作为商用材料的氢氧化锂、一氧化镍和氧化钴。以下述混合比混合氢氧化锂，一氧化镍和氧化钴以制备第一锂过渡金属复合氧化物。具体而言，在实施例 1 中，在没有添加由一种或多种过渡金属或从长式周期表的 2,3 和 4 族元素中选出的元素构成的化合物的添加剂 M 的情况下，制备第一锂过渡金属复合氧化物。

因此，进行混合，使得在表示第一锂过渡金属复合氧化物的上述

化学式(1) $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ 中 x 、 $1-y-z$ 、 y 和 z 满足 $x=1.02$ ， $1-y-z=0.70$ ， $y=0.30$ 和 $z=0$ 。

接下来，在 800°C 的氧气氛下对以上述混合比混合氢氧化锂、一氧化镍和氧化钴所得到的混合物烧结 10 小时，然后研磨成粉，从而获得粉末状的第一锂过渡金属复合氧化物。然后，利用原子吸收光谱光度计对由此获得的粉末进行分析，分析结果证实，第一锂过渡金属复合氧化物由上述化学式(1)表示。此外，利用激光衍射技术测量上述粉末的平均粒径，测量结果证实，上述粉末具有 $15\mu\text{m}$ 的平均粒径。此外，进行上述粉末的 X-射线衍射测量，测量结果证实，所获得的衍射图案类似于在 International Centre for Diffraction Data (以下简称为 ICDD) 的 09-0063 中描述的 LiNiO 衍射图案，还证实，上述粉末表现出类似于 LiNiO 的层状结构。

接下来，以下述方式制备第二锂过渡金属复合氧化物 (B)。对于第二锂过渡金属复合氧化物材料，采用可作为商用材料的氢氧化锂、一氧化镍和二氧化锰。以下述混合比混合氢氧化锂、一氧化镍和二氧化锰，以制备第二锂过渡金属复合氧化物。具体而言，像第一锂过渡金属复合氧化物那样，在没有添加由一种或多种过渡金属或从长式元素周期表的 2,3 和 4 族元素中选出的元素构成的化合物的添加剂 M' 的情况下制备第二锂过渡金属复合氧化物。由此制备的第二锂过渡金属复合氧化物是由下述化学式(2)表示的第二锂过渡金属复合氧化物。

进行混合，使得在表示第二锂过渡金属复合氧化物的化学式(2) $\text{Li}_s\text{Ni}_{1-t-u}\text{Mn}_t\text{M}'_u\text{O}_2$ 中 s 、 $1-t-u$ 、 t 和 u 满足 $s=1.02$ ， $1-t-u=0.65$ ， $t=0.35$ 和 $u=0$ 。

接下来，在 800°C 的氧气氛下对以上述混合比混合氢氧化锂、一氧化镍和二氧化锰所得到的混合物烧结 10 小时，然后研磨成粉，从而获得粉末状的第二锂过渡金属复合氧化物。然后，利用原子吸收光谱光度计对由此获得的粉末进行分析，分析结果证实，第二锂过渡金属复合氧化物由上述化学式(2)表示。此外，利用激光衍射技术测量上述粉末的平均粒径，测量结果证实，上述粉末具有 $15\mu\text{m}$ 的平均粒径。

此外，进行上述粉末的 X-射线衍射测量，测量结果证实，所获得的衍射图案类似于在 ICDD 的 09-0063 中描述的 LiNiO 衍射图案，还证实，上述粉末表现出类似于 LiNiO 的层状结构。

接下来，制造阴极。首先，将第一锂过渡金属复合氧化物和第二锂过渡金属复合氧化物混合，制成阴极活性材料。通过将第一锂过渡金属复合氧化物与第二锂过渡金属复合氧化物以 50wt%:50wt% 的比率进行混合，获得阴极活性材料。接下来，将 86wt% 的通过混合第一锂过渡金属复合氧化物和第二锂过渡金属复合氧化物获得的阴极活性材料、10wt% 作为导电材料的石墨和 4wt% 作为粘合剂的聚偏二氟乙烯（以下称作 PVdF）混合并另外添加有作为有机溶剂的 N-甲基-2-吡咯烷酮（以下称作 NMP），从而获得浆料形式的阴极混合材料。接下来，把浆料形式的阴极混合材料均匀涂覆在 $20\mu\text{m}$ 厚的长条形铝箔的相反的面上以形成阴极活性材料混合层，然后干燥并利用辊压机压制，由此获得长条状的阴极。

接下来，制造阳极。用粉末状的人造石墨作为阳极活性材料，向 90wt% 的人造石墨中加入 10wt% 的 PVdF、另外添加 NMP，以获得浆料形式的阳极混合材料。将浆料形式的阳极混合物均匀涂覆在 $10\mu\text{m}$ 厚的铜箔的相反的面上以形成阳极活性材料混合层，然后干燥并利用辊压机压制，由此获得阳极。

接下来，制备非水电解液。在通过以 1:1 的体积混合比混合碳酸亚乙酯和碳酸甲乙酯而制成的溶液中溶解作为溶质的 LiPF_6 ，以调节其浓度至 $1.0\text{mol}/\text{dm}^3$ ，从而获得非水电解液。

接下来，制造圆柱形非水电解质二次电池。首先，在将由多孔聚烯烃膜制成的隔膜放在阴极和阳极螺旋之间的同时将这样制成的阴极和阳极螺旋卷绕多次，以制成螺旋卷绕的电极构件。在由镀镍的铁制成的电池容器中，利用安装到电极构件的上表面和下表面的绝缘体板包封该螺旋卷绕的电极构件。通过从阴极集流体中抽取由铝制成的阴极引线的一端并同时另一端焊接到电流中断薄板上，以通过电流中断薄板向电池帽建立起电连接，从而获得阴极的集流。通过从阳极集

流体中抽取由镍制成的阳极引线的一端，并同时将另一端焊接到电池容器的底部，从而获得阳极的集流。

接下来，将由此制备的非水电解液注入到其中含有上述电极构件的电池容器中，之后，由绝缘体密封衬垫堵塞电池容器，从而固定电池帽，由此制成具有 18mm 的直径和 65mm 的高度的圆柱体非水电解质二次电池。具体而言，非水电解质二次电池具有连接到阴极引线和阳极引线的中心钉、当非水电解质二次电池内部的压力增加到高于预定值时用于让气体从非水电解质二次电池中排出的安全阀、以及用于防止非水电解质二次电池内部的温度升高的 PTC（正温度系数）元件。

实施例 2

在实施例 2 中，用于第一锂过渡金属复合氧化物的材料除了氢氧化锂、一氧化镍和氧化钴之外，还采用氢氧化铝，这些材料以下述比率混合。除了进行混合使得在表示第一锂过渡金属复合氧化物的化学式(1) $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ 中 x 、 $1-y-z$ 、 y 、 z 和 M 满足 $x=1.02$ ， $1-y-z=0.70$ ， $y=0.25$ 、 $z=0.05$ 和 $M=\text{Al}$ 之外，类似于实施例 1 制备 LiNiCoAlO 的第一锂过渡金属复合氧化物。除了利用这种第一锂过渡金属复合氧化物之外，类似于实施例 1 制造非水电解质二次电池。

实施例 3

在实施例 3 中，用于第二锂过渡金属复合氧化物的材料除了氢氧化锂、一氧化镍和氧化钴之外，还采用氢氧化铝，这些材料以下述比率混合。除了进行混合使得在表示第二锂过渡金属复合氧化物的化学式(2) $\text{Li}_s\text{Ni}_{1-t-u}\text{Mn}_t\text{M}'_u\text{O}_2$ 中 s 、 $1-t-u$ 、 t 、 u 和 M' 满足 $s=1.02$ ， $1-t-u=0.65$ ， $t=0.30$ 、 $u=0.05$ 和 $M'=\text{Al}$ 之外，类似于实施例 1 制备 LiNiMnAlO 的第二锂过渡金属复合氧化物。除了利用这种第二锂过渡金属复合氧化物之外，类似于实施例 1 制造非水电解质二次电池。

实施例 4

在实施例 4 中，将由化学式 LiNiCoAlO 表示的第一锂过渡金属复合氧化物制备成类似于实施例 2 中的第一锂过渡金属复合氧化物的第一锂过渡金属复合氧化物。将由化学式 LiNiMnAlO 表示的第二锂过

渡金属复合氧化物制备成类似于实施例 3 中的第二锂过渡金属复合氧化物的第二锂过渡金属复合氧化物。除了利用这种第一锂过渡金属复合氧化物和这种第二锂过渡金属复合氧化物之外，类似于实施例 1 制造非水电解质二次电池。

实施例 5

在实施例 5 中，除了以下不同之外，类似于实施例 4 制备 LiNiCoFeO 第一锂过渡金属复合氧化物，不同之处在于：用于第一锂过渡金属复合氧化物的材料除了氢氧化锂、一氧化镍和氧化钴之外，采用氢氧化铁代替氢氧化铝；进行混合使得在表示第一锂过渡金属复合氧化物的化学式(1) $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ 中 x 、 $1-y-z$ 、 y 、 z 和 M 满足 $x=1.02$ ， $1-y-z=0.70$ ， $y=0.25$ 、 $z=0.05$ 和 $M=\text{Fe}$ 。除了利用这种第一锂过渡金属复合氧化物之外，类似于实施例 4 制造非水电解质二次电池。

实施例 6

在实施例 6 中，除了以下不同之外，类似于实施例 4 制备 LiNiCoSnO 第一锂过渡金属复合氧化物，不同之处在于：用于第一锂过渡金属复合氧化物的材料除了氢氧化锂、一氧化镍和氧化钴之外，采用氧化锡代替氢氧化铝；进行混合使得在表示第一锂过渡金属复合氧化物的化学式(1) $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ 中 x 、 $1-y-z$ 、 y 、 z 和 M 满足 $x=1.02$ ， $1-y-z=0.70$ ， $y=0.25$ 、 $z=0.05$ 和 $M=\text{Sn}$ 。除了利用这种第一锂过渡金属复合氧化物之外，类似于实施例 4 制造非水电解质二次电池。

实施例 7

在实施例 7 中，除了以下不同之外，类似于实施例 4 制备 LiNiCoCrO 第一锂过渡金属复合氧化物，不同之处在于：用于第一锂过渡金属复合氧化物的材料除了氢氧化锂、一氧化镍和氧化钴之外，采用氧化铬代替氢氧化铝；进行混合使得在表示第一锂过渡金属复合氧化物的化学式(1) $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ 中 x 、 $1-y-z$ 、 y 、 z 和 M 满足 $x=1.02$ ， $1-y-z=0.70$ ， $y=0.25$ 、 $z=0.05$ 和 $M=\text{Cr}$ 。除了利用这种第一锂过渡金属复合氧化物之外，类似于实施例 4 制造非水电解质二次电池。

实施例 8

在实施例 8 中,除了以下不同之外,类似于实施例 4 制备 LiNiCoVO 第一锂过渡金属复合氧化物,不同之处在于:用于第一锂过渡金属复合氧化物的材料除了氢氧化锂、一氧化镍和氧化钴之外,采用五氧化二钒代替氢氧化铝;进行混合使得在表示第一锂过渡金属复合氧化物的化学式(1) $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ 中 x 、 $1-y-z$ 、 y 、 z 和 M 满足 $x=1.02$, $1-y-z=0.70$, $y=0.25$ 、 $z=0.05$ 和 $M=V$ 。除了利用这种第一锂过渡金属复合氧化物之外,类似于实施例 4 制造非水电解质二次电池。

实施例 9

在实施例 9 中,除了以下不同之外,类似于实施例 4 制备 LiNiCoTiO 第一锂过渡金属复合氧化物,不同之处在于:用于第一锂过渡金属复合氧化物的材料除了氢氧化锂、一氧化镍和氧化钴之外,采用氧化钛代替氢氧化铝;进行混合使得在表示第一锂过渡金属复合氧化物的化学式(1) $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ 中 x 、 $1-y-z$ 、 y 、 z 和 M 满足 $x=1.02$, $1-y-z=0.70$, $y=0.25$ 、 $z=0.05$ 和 $M=Ti$ 。除了利用这种第一锂过渡金属复合氧化物之外,类似于实施例 4 制造非水电解质二次电池。

实施例 10

在实施例 10 中,除了以下不同之外,类似于实施例 4 制备 LiNiCoMgO 第一锂过渡金属复合氧化物,不同之处在于:用于第一锂过渡金属复合氧化物的材料除了氢氧化锂、一氧化镍和氧化钴之外,采用氧化镁代替氢氧化铝;进行混合使得在表示第一锂过渡金属复合氧化物的化学式(1) $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ 中 x 、 $1-y-z$ 、 y 、 z 和 M 满足 $x=1.02$, $1-y-z=0.70$, $y=0.25$ 、 $z=0.05$ 和 $M=Mg$ 。除了利用这种第一锂过渡金属复合氧化物之外,类似于实施例 4 制造非水电解质二次电池。

实施例 11

在实施例 11 中,除了以下不同之外,类似于实施例 4 制备 LiNiCoGaO 第一锂过渡金属复合氧化物,不同之处在于:用于第一锂过渡金属复合氧化物的材料除了氢氧化锂、一氧化镍和氧化钴之外,采用硝酸镓代替氢氧化铝;进行混合使得在表示第一锂过渡金属复合

氧化物的化学式(1) $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ 中 x 、 $1-y-z$ 、 y 、 z 和 M 满足 $x=1.02$ ， $1-y-z=0.70$ ， $y=0.25$ 、 $z=0.05$ 和 $M=\text{Ga}$ 。除了利用这种第一锂过渡金属复合氧化物之外，类似于实施例 4 制造非水电解质二次电池。

实施例 12

在实施例 12 中，除了以下不同之外，类似于实施例 4 制备 LiNiMnFeO 第二锂过渡金属复合氧化物，不同之处在于：用于第二锂过渡金属复合氧化物的材料除了氢氧化锂、一氧化镍和氧化钴之外，采用氢氧化铁代替氢氧化铝；进行混合使得在表示第二锂过渡金属复合氧化物的化学式(2) $\text{Li}_s\text{Ni}_{1-t-u}\text{Mn}_t\text{M}'_u\text{O}_2$ 中 s 、 $1-t-u$ 、 t 、 u 和 M' 满足 $s=1.02$ ， $1-t-u=0.65$ ， $t=0.30$ 、 $u=0.05$ 和 $M'=\text{Fe}$ 。除了利用这种第二锂过渡金属复合氧化物之外，类似于实施例 4 制造非水电解质二次电池。

实施例 13

在实施例 13 中，除了以下不同之外，类似于实施例 4 制备 LiNiMnCoO 第二锂过渡金属复合氧化物，不同之处在于：用于第二锂过渡金属复合氧化物的材料除了氢氧化锂、一氧化镍和氧化钴之外，采用氧化钴代替氢氧化铝；进行混合使得在表示第二锂过渡金属复合氧化物的化学式(2) $\text{Li}_s\text{Ni}_{1-t-u}\text{Mn}_t\text{M}'_u\text{O}_2$ 中 s 、 $1-t-u$ 、 t 、 u 和 M' 满足 $s=1.02$ ， $1-t-u=0.65$ ， $t=0.30$ 、 $u=0.05$ 和 $M'=\text{Co}$ 。除了利用这种第二锂过渡金属复合氧化物之外，类似于实施例 4 制造非水电解质二次电池。

实施例 14

在实施例 14 中，除了以下不同之外，类似于实施例 4 制备 LiNiMnZnO 第二锂过渡金属复合氧化物，不同之处在于：用于第二锂过渡金属复合氧化物的材料除了氢氧化锂、一氧化镍和氧化钴之外，采用氢氧化锌代替氢氧化铝；进行混合使得在表示第二锂过渡金属复合氧化物的化学式(2) $\text{Li}_s\text{Ni}_{1-t-u}\text{Mn}_t\text{M}'_u\text{O}_2$ 中 s 、 $1-t-u$ 、 t 、 u 和 M' 满足 $s=1.02$ ， $1-t-u=0.65$ ， $t=0.30$ 、 $u=0.05$ 和 $M'=\text{Zn}$ 。除了利用这种第二锂过渡金属复合氧化物之外，类似于实施例 4 制造非水电解质二次电池。

实施例 15

在实施例 15 中,除了以下不同之外,类似于实施例 4 制备 LiNiMnSnO 第二锂过渡金属复合氧化物,不同之处在于:用于第二锂过渡金属复合氧化物的材料除了氢氧化锂、一氧化镍和氧化钴之外,采用氧化锡代替氢氧化铝;进行混合使得在表示第二锂过渡金属复合氧化物的化学式(2) $\text{Li}_s\text{Ni}_{1-t-u}\text{Mn}_t\text{M}'_u\text{O}_2$ 中 s 、 $1-t-u$ 、 t 、 u 和 M' 满足 $s=1.02$, $1-t-u=0.65$, $t=0.30$ 、 $u=0.05$ 和 $\text{M}'=\text{Sn}$ 。除了利用这种第二锂过渡金属复合氧化物之外,类似于实施例 4 制造非水电解质二次电池。

实施例 16

在实施例 16 中,除了以下不同之外,类似于实施例 4 制备 LiNiMnCrO 第二锂过渡金属复合氧化物,不同之处在于:用于第二锂过渡金属复合氧化物的材料除了氢氧化锂、一氧化镍和氧化钴之外,采用氧化铬代替氢氧化铝;进行混合使得在表示第二锂过渡金属复合氧化物的化学式(2) $\text{Li}_s\text{Ni}_{1-t-u}\text{Mn}_t\text{M}'_u\text{O}_2$ 中 s 、 $1-t-u$ 、 t 、 u 和 M' 满足 $s=1.02$, $1-t-u=0.65$, $t=0.30$ 、 $u=0.05$ 和 $\text{M}'=\text{Cr}$ 。除了利用这种第二锂过渡金属复合氧化物之外,类似于实施例 4 制造非水电解质二次电池。

实施例 17

在实施例 17 中,除了以下不同之外,类似于实施例 4 制备 LiNiMnVO 第二锂过渡金属复合氧化物,不同之处在于:用于第二锂过渡金属复合氧化物的材料除了氢氧化锂、一氧化镍和氧化钴之外,采用五氧化二钒代替氢氧化铝;进行混合使得在表示第二锂过渡金属复合氧化物的化学式(2) $\text{Li}_s\text{Ni}_{1-t-u}\text{Mn}_t\text{M}'_u\text{O}_2$ 中 s 、 $1-t-u$ 、 t 、 u 和 M' 满足 $s=1.02$, $1-t-u=0.65$, $t=0.30$ 、 $u=0.05$ 和 $\text{M}'=\text{V}$ 。除了利用这种第二锂过渡金属复合氧化物之外,类似于实施例 4 制造非水电解质二次电池。

实施例 18

在实施例 18 中,除了以下不同之外,类似于实施例 4 制备 LiNiMnTiO 第二锂过渡金属复合氧化物,不同之处在于:用于第二锂过渡金属复合氧化物的材料除了氢氧化锂、一氧化镍和氧化钴之外,采用氧化钛代替氢氧化铝;进行混合使得在表示第二锂过渡金属复合

氧化物的化学式(2) $\text{Li}_s\text{Ni}_{1-t-u}\text{Mn}_t\text{M}'_u\text{O}_2$ 中 s 、 $1-t-u$ 、 t 、 u 和 M' 满足 $s=1.02$ ， $1-t-u=0.65$ ， $t=0.30$ 、 $u=0.05$ 和 $\text{M}'=\text{Ti}$ 。除了利用这种第二锂过渡金属复合氧化物之外，类似于实施例 4 制造非水电解质二次电池。

实施例 19

在实施例 19 中，除了以下不同之外，类似于实施例 4 制备 LiNiMnMgO 第二锂过渡金属复合氧化物，不同之处在于：用于第二锂过渡金属复合氧化物的材料除了氢氧化锂、一氧化镍和氧化钴之外，采用氧化镁代替氢氧化铝；进行混合使得在表示第二锂过渡金属复合氧化物的化学式(2) $\text{Li}_s\text{Ni}_{1-t-u}\text{Mn}_t\text{M}'_u\text{O}_2$ 中 s 、 $1-t-u$ 、 t 、 u 和 M' 满足 $s=1.02$ ， $1-t-u=0.65$ ， $t=0.30$ 、 $u=0.05$ 和 $\text{M}'=\text{Mg}$ 。除了利用这种第二锂过渡金属复合氧化物之外，类似于实施例 4 制造非水电解质二次电池。

实施例 20

在实施例 20 中，除了以下不同之外，类似于实施例 4 制备 LiNiMnGaO 第二锂过渡金属复合氧化物，不同之处在于：用于第二锂过渡金属复合氧化物的材料除了氢氧化锂、一氧化镍和氧化钴之外，采用硝酸镓代替氢氧化铝；进行混合使得在表示第二锂过渡金属复合氧化物的化学式(2) $\text{Li}_s\text{Ni}_{1-t-u}\text{Mn}_t\text{M}'_u\text{O}_2$ 中 s 、 $1-t-u$ 、 t 、 u 和 M' 满足 $s=1.02$ ， $1-t-u=0.65$ ， $t=0.30$ 、 $u=0.05$ 和 $\text{M}'=\text{Ga}$ 。除了利用这种第二锂过渡金属复合氧化物之外，类似于实施例 4 制造非水电解质二次电池。

实施例 21

在实施例 21 中，除了第一锂过渡金属复合氧化物 (A) 与第二锂过渡金属复合氧化物 (B) 以 15wt%:85wt% 的比率进行混合之外，类似于实施例 4 制备阴极活性材料。除了利用这种阴极活性材料之外，类似于实施例 4 制造非水电解质二次电池。

实施例 22

在实施例 22 中，除了第一锂过渡金属复合氧化物与第二锂过渡金属复合氧化物以 30wt%:70wt% 的比率进行混合之外，类似于实施例 4 制备阴极活性材料。除了利用这种阴极活性材料之外，类似于实施例 4 制造非水电解质二次电池。

实施例 23

在实施例 23 中,除了第一锂过渡金属复合氧化物与第二锂过渡金属复合氧化物以 70wt%:30wt%的比率进行混合之外,类似于实施例 4 制备阴极活性材料。除了利用这种阴极活性材料之外,类似于实施例 4 制造非水电解质二次电池。

实施例 24

在实施例 24 中,除了第一锂过渡金属复合氧化物与第二锂过渡金属复合氧化物以 85wt%:15wt%的比率进行混合之外,类似于实施例 4 制备阴极活性材料。除了利用这种阴极活性材料之外,类似于实施例 4 制造非水电解质二次电池。

实施例 25

通过下述方法制备平均粒径为 $2\mu\text{m}$ 的第一锂过渡金属复合氧化物:利用自动研钵、对由类似于实施例 4 的操作烧结而成的化学式为 LiNiCoAlO 的第一锂过渡金属复合氧化物研磨足够长的时间,利用筛子从其中除去粗颗粒。除了利用这种第一锂过渡金属复合氧化物之外,类似于实施例 4 制造非水电解质二次电池。

实施例 26

通过下述方法制备平均粒径为 $8\mu\text{m}$ 的第一锂过渡金属复合氧化物:利用自动研钵、对由类似于实施例 4 的操作烧结而成的化学式为 LiNiCoAlO 的第一锂过渡金属复合氧化物研磨一定的时间,利用筛子从其中除去粗颗粒。除了利用这种第一锂过渡金属复合氧化物之外,类似于实施例 4 制造非水电解质二次电池。

实施例 27

通过下述方法制备平均粒径为 $20\mu\text{m}$ 的第一锂过渡金属复合氧化物:利用自动研钵、对由类似于实施例 4 的操作烧结而成的化学式为 LiNiCoAlO 的第一锂过渡金属复合氧化物研磨短的一段时间,利用筛子从其中除去粗颗粒。除了利用这种第一锂过渡金属复合氧化物之外,类似于实施例 4 制造非水电解质二次电池。

实施例 28

通过下述方法制备平均粒径为 $30\mu\text{m}$ 的第一锂过渡金属复合氧化物：利用自动研钵、对由类似于实施例 4 的操作烧结而成的化学式为 LiNiCoAlO 的第一锂过渡金属复合氧化物研磨短的一段时间，利用筛子从其中除去粗颗粒。除了利用这种第一锂过渡金属复合氧化物之外，类似于实施例 4 制造非水电解质二次电池。

实施例 29

通过下述方法制备平均粒径为 $2\mu\text{m}$ 的第二锂过渡金属复合氧化物：利用自动研钵、对由类似于实施例 4 的操作烧结而成的化学式为 LiNiMnAlO 的第二锂过渡金属复合氧化物研磨足够长的时间，利用筛子从其中除去粗颗粒。除了利用这种第二锂过渡金属复合氧化物之外，类似于实施例 4 制造非水电解质二次电池。

实施例 30

通过下述方法制备平均粒径为 $9\mu\text{m}$ 的第二锂过渡金属复合氧化物：利用自动研钵、对由类似于实施例 4 的操作烧结而成的化学式为 LiNiMnAlO 的第二锂过渡金属复合氧化物研磨足够长的时间，利用筛子从其中除去粗颗粒。除了利用这种第二锂过渡金属复合氧化物之外，类似于实施例 4 制造非水电解质二次电池。

实施例 31

通过下述方法制备平均粒径为 $18\mu\text{m}$ 的第二锂过渡金属复合氧化物：利用自动研钵、对由类似于实施例 4 的操作烧结而成的化学式为 LiNiMnAlO 的第二锂过渡金属复合氧化物研磨一定的时间，利用筛子从其中除去粗颗粒。除了利用这种第二锂过渡金属复合氧化物之外，类似于实施例 4 制造非水电解质二次电池。

实施例 32

通过下述方法制备平均粒径为 $30\mu\text{m}$ 的第二锂过渡金属复合氧化物：利用自动研钵、对由类似于实施例 4 的操作烧结而成的化学式为 LiNiMnAlO 的第二锂过渡金属复合氧化物研磨短一段时间，利用筛子从其中除去粗颗粒。除了利用这种第二锂过渡金属复合氧化物之外，类似于实施例 4 制造非水电解质二次电池。

实施例 33

在实施例 33 中,在第一锂过渡金属复合氧化物中的钴部分 y 改为 0.05, 具体而言, 在下述条件下制备第一锂过渡金属复合氧化物: 进行混合使得在表示第一锂过渡金属复合氧化物的化学式 (1) $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ 中 x 、 $1-y-z$ 、 y 、 z 和 M 满足 $x=1.02$, $1-y-z=0.90$, $y=0.05$ 、 $z=0.05$ 和 $M=\text{Al}$ 。除了利用这种第一锂过渡金属复合氧化物之外, 类似于实施例 4 制造非水电解质二次电池。

实施例 34

在实施例 34 中,在第一锂过渡金属复合氧化物中的钴部分 y 改为 0.50, 具体而言, 在下述条件下类似于实施例 4 的第一锂过渡金属复合氧化物制备第一锂过渡金属复合氧化物: 进行混合使得在表示第一锂过渡金属复合氧化物的化学式 (1) $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ 中 x 、 $1-y-z$ 、 y 、 z 和 M 满足 $x=1.02$, $1-y-z=0.45$, $y=0.5$ 、 $z=0.05$ 和 $M=\text{Al}$ 。除了利用这种第一锂过渡金属复合氧化物之外, 类似于实施例 4 制造非水电解质二次电池。

实施例 35

在实施例 35 中,在第二锂过渡金属复合氧化物中的锰部分 t 改为 0.05, 具体而言, 在下述条件下类似于实施例 4 中的第二锂过渡金属复合氧化物制备第二锂过渡金属复合氧化物: 进行混合使得在表示第二锂过渡金属复合氧化物的化学式 (2) $\text{Li}_s\text{Ni}_{1-t-u}\text{Mn}_t\text{M}'_u\text{O}_2$ 中 s 、 $1-t-u$ 、 t 、 u 和 M' 满足 $s=1.02$, $1-t-u=0.90$, $t=0.05$ 、 $u=0.05$ 和 $M'=\text{Al}$ 。除了利用这种第二锂过渡金属复合氧化物之外, 类似于实施例 4 制造非水电解质二次电池。

实施例 36

在实施例 36 中,在第二锂过渡金属复合氧化物中的锰部分 t 改为 0.50, 具体而言, 在下述条件下类似于实施例 4 中的第二锂过渡金属复合氧化物制备第二锂过渡金属复合氧化物: 进行混合使得在表示第二锂过渡金属复合氧化物的化学式 (2) $\text{Li}_s\text{Ni}_{1-t-u}\text{Mn}_t\text{M}'_u\text{O}_2$ 中 s 、 $1-t-u$ 、 t 、 u 和 M' 满足 $s=1.02$, $1-t-u=0.45$, $t=0.5$ 、 $u=0.05$ 和 $M'=\text{Al}$ 。除了利用

这种第二锂过渡金属复合氧化物之外，类似于实施例 4 制造非水电解质二次电池。

对比例 1

在对比例 1 中，氢氧化锂、一氧化镍和氧化钴用作第一锂过渡金属复合氧化物的材料并以下述混合比混合。进行混合使得在表示第一锂过渡金属复合氧化物的化学式(1) $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ 中 x 、 $1-y-z$ 、 y 和 z 满足 $x=1.02$ ， $1-y-z=0.70$ ， $y=0.30$ 、 $z=0$ 。第一锂过渡金属复合氧化物由化学式 LiNiCoO 表示并且类似于实施例 4 中的第一锂过渡金属复合氧化物进行制备。在对比例 1 中，在不采用第二锂过渡金属复合氧化物的条件下制备单独由第一锂过渡金属复合氧化物构成的阴极活性材料。除了利用这种阴极活性材料之外，类似于实施例 4 制造非水电解质二次电池。

对比例 2

在对比例 2 中，作为可商用材料的氢氧化锂、一氧化镍和二氧化锰用作第二锂过渡金属复合氧化物的材料。作为由化学式 LiNiMnO 表示的第二锂过渡金属复合氧化物，类似于实施例 4 制备第二锂过渡金属复合氧化物 $\text{Li}_s\text{Ni}_{1-t-u}\text{Mn}_t\text{M}'_u\text{O}_2$ 。在对比例 2 中，在不采用第一锂过渡金属复合氧化物的条件下制备单独由第二锂过渡金属复合氧化物构成的阴极活性材料。除了利用这种阴极活性材料之外，类似于实施例 4 制造非水电解质二次电池。

对比例 3

在对比例 3 中，除了第一锂过渡金属复合氧化物与第二锂过渡金属复合氧化物以 10wt%:90wt% 的比率进行混合之外，类似于实施例 4 制备阴极活性材料。除了利用这种阴极活性材料之外，类似于实施例 4 制造非水电解质二次电池。

对比例 4

在对比例 4 中，除了第一锂过渡金属复合氧化物与第二锂过渡金属复合氧化物以 90wt%:10wt% 的比率进行混合之外，类似于实施例 4 制备阴极活性材料。除了利用这种阴极活性材料之外，类似于实施例

4 制造非水电解质二次电池。

对比例 5

通过下述方法制备平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 的第一锂过渡金属复合氧化物：利用自动研钵、对由类似于实施例 4 的操作烧结而成的化学式为 LiNiCoAlO 的第一锂过渡金属复合氧化物研磨足够长的时间，利用筛子从其中除去粗颗粒。除了利用这种第一锂过渡金属复合氧化物之外，类似于实施例 4 制造非水电解质二次电池。

对比例 6

通过下述方法制备平均粒径为 $40\mu\text{m}$ 的第一锂过渡金属复合氧化物：利用自动研钵、对由类似于实施例 4 的操作烧结而成的化学式为 LiNiCoAlO 的第一锂过渡金属复合氧化物研磨短的一段时间，利用筛子从其中除去粗颗粒。除了利用这种第一锂过渡金属复合氧化物之外，类似于实施例 4 制造非水电解质二次电池。

对比例 7

通过下述方法制备平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 的第二锂过渡金属复合氧化物：利用自动研钵、对由类似于实施例 4 的操作烧结而成的化学式为 LiNiMnAlO 的第二锂过渡金属复合氧化物研磨足够长的时间，利用筛子从其中除去粗颗粒。除了利用这种第二锂过渡金属复合氧化物之外，类似于实施例 4 制造非水电解质二次电池。

对比例 8

通过下述方法制备平均粒径为 $40\mu\text{m}$ 的第二锂过渡金属复合氧化物：利用自动研钵、对由类似于实施例 4 的操作烧结而成的化学式为 LiNiMnAlO 的第二锂过渡金属复合氧化物研磨足够长的时间，利用筛子从其中除去粗颗粒。除了利用这种第二锂过渡金属复合氧化物之外，类似于实施例 4 制造非水电解质二次电池。

对比例 9

在对比例 9 中，在第一锂过渡金属复合氧化物中的钴部分 y 改为 0.01，具体而言，在下述条件下类似于实施例 4 中的第一锂过渡金属复合氧化物制备第一锂过渡金属复合氧化物：进行混合使得在表示第

一锂过渡金属复合氧化物的化学式(1) $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ 中 x 、 $1-y-z$ 、 y 、 z 和 M 满足 $x=1.02$ ， $1-y-z=0.70$ ， $y=0.01$ 、 $z=0.05$ 和 $M=\text{Al}$ 。除了利用这种第一锂过渡金属复合氧化物之外，类似于实施例 4 制造非水电解质二次电池。

对比例 10

在对比例 10 中，在第一锂过渡金属复合氧化物中的钴部分 y 改为 0.60，具体而言，在下述条件下类似于实施例 4 中的第一锂过渡金属复合氧化物制备第一锂过渡金属复合氧化物：进行混合使得在表示第一锂过渡金属复合氧化物的化学式(1) $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ 中 x 、 $1-y-z$ 、 y 、 z 和 M 满足 $x=1.02$ ， $1-y-z=0.70$ ， $y=0.60$ 、 $z=0.05$ 和 $M=\text{Al}$ 。除了利用这种第一锂过渡金属复合氧化物之外，类似于实施例 4 制造非水电解质二次电池。

对比例 11

在对比例 11 中，在第二锂过渡金属复合氧化物中的锰部分 t 改为 0.01，具体而言，在下述条件下类似于实施例 4 中的第二锂过渡金属复合氧化物制备第二锂过渡金属复合氧化物：进行混合使得在表示第二锂过渡金属复合氧化物的化学式(2) $\text{Li}_s\text{Ni}_{1-t-u}\text{Mn}_t\text{M}'_u\text{O}_2$ 中 s 、 $1-t-u$ 、 t 、 u 和 M' 满足 $s=1.02$ ， $1-t-u=0.70$ ， $t=0.01$ 、 $u=0.05$ 和 $M'=\text{Al}$ 。除了利用这种第二锂过渡金属复合氧化物之外，类似于实施例 4 制造非水电解质二次电池。

对比例 12

在对比例 12 中，在第二锂过渡金属复合氧化物中的锰部分 t 改为 0.60，具体而言，在下述条件下类似于实施例 4 中的第二锂过渡金属复合氧化物的制备第二锂过渡金属复合氧化物：进行混合使得在表示第二锂过渡金属复合氧化物的化学式(2) $\text{Li}_s\text{Ni}_{1-t-u}\text{Mn}_t\text{M}'_u\text{O}_2$ 中 s 、 $1-t-u$ 、 t 、 u 和 M' 满足 $s=1.02$ ， $1-t-u=0.70$ ， $t=0.60$ 、 $u=0.05$ 和 $M'=\text{Al}$ 。除了利用这种第二锂过渡金属复合氧化物之外，类似于实施例 4 制造非水电解质二次电池。

接下来，在电池在 23℃ 的气氛下以 1000mA 的电流和 4.20V 的电

压充电 2.5 小时、然后在 1500mA 的电流下放电至 2.75V 的条件下，对在实施例和对比例中所获得的非水电解质二次电池进行初始放电容量的测量。通过在类似于初始放电容量测量的条件下反复充电/放电，进行在 23℃ 的气氛下、在 100 次循环之后的相对放电容量的测量，由此计算出在 100 次循环后相对于初始放电容量的容量保持率。除了温度设定为 50℃ 之外，在类似于在 23℃ 的气氛下的测量条件的条件下，进行在 50℃ 的气氛下、反复充电/放电 100 次循环之后的容量保持率的测量。

表 1 示出在实施例 1 至 20 和对比例 1 和 2 中、初始放电容量，在 23℃ 的气氛下、100 次循环后的容量保持率和在 50℃ 的气氛下、在 100 次循环后的容量保持率的评估结果。

[表1]

	在第一锂过渡金属复合氧化物(A)中的M	在第二锂过渡金属复合氧化物(B)中的M	(A)/(B)混合比(重量%)	第一锂过渡金属复合氧化物(A)的组成	第二锂过渡金属复合氧化物(B)的组成	初始放电容量 [mAh]	100次循环之后的容量保持率 [%]	
							23°C	50°C
1	未添加	未添加	50/50	$Li_{1.02}Ni_{0.70}Co_{0.30}O_2$	$Li_{1.02}Ni_{0.65}Mn_{0.35}O_2$	1720	91.3	81.9
2	Al	未添加	50/50	$Li_{1.02}Ni_{0.70}Co_{0.25}Al_{0.05}O_2$	$Li_{1.02}Ni_{0.65}Mn_{0.35}O_2$	1710	93.1	82.9
3	未添加	Al	50/50	$Li_{1.02}Ni_{0.70}Co_{0.30}O_2$	$Li_{1.02}Ni_{0.65}Mn_{0.30}Al_{0.05}O_2$	1690	93.4	83.1
4	Al	Al	50/50	$Li_{1.02}Ni_{0.70}Co_{0.25}Al_{0.05}O_2$	$Li_{1.02}Ni_{0.65}Mn_{0.30}Al_{0.05}O_2$	1700	95.2	84.5
5	Fe	Al	50/50	$Li_{1.02}Ni_{0.70}Co_{0.25}Fe_{0.05}O_2$	$Li_{1.02}Ni_{0.65}Mn_{0.30}Al_{0.05}O_2$	1690	94.4	84.4
6	Sn	Al	50/50	$Li_{1.02}Ni_{0.70}Co_{0.25}Sn_{0.05}O_2$	$Li_{1.02}Ni_{0.65}Mn_{0.30}Al_{0.05}O_2$	1710	94.8	83.8
7	Cr	Al	50/50	$Li_{1.02}Ni_{0.70}Co_{0.25}Cr_{0.05}O_2$	$Li_{1.02}Ni_{0.65}Mn_{0.30}Al_{0.05}O_2$	1710	95	84.6
8	V	Al	50/50	$Li_{1.02}Ni_{0.70}Co_{0.25}V_{0.05}O_2$	$Li_{1.02}Ni_{0.65}Mn_{0.30}Al_{0.05}O_2$	1720	93.9	84.3
9	Ti	Al	50/50	$Li_{1.02}Ni_{0.70}Co_{0.25}Ti_{0.05}O_2$	$Li_{1.02}Ni_{0.65}Mn_{0.30}Al_{0.05}O_2$	1680	94.9	85
10	Mg	Al	50/50	$Li_{1.02}Ni_{0.70}Co_{0.25}Mg_{0.05}O_2$	$Li_{1.02}Ni_{0.65}Mn_{0.30}Al_{0.05}O_2$	1680	94.1	85.1
11	Ga	Al	50/50	$Li_{1.02}Ni_{0.70}Co_{0.25}Ga_{0.05}O_2$	$Li_{1.02}Ni_{0.65}Mn_{0.30}Al_{0.05}O_2$	1670	94.5	84
12	Al	Fe	50/50	$Li_{1.02}Ni_{0.70}Co_{0.25}Al_{0.05}O_2$	$Li_{1.02}Ni_{0.65}Mn_{0.30}Fe_{0.05}O_2$	1690	93.6	84.3
13	Al	Co	50/50	$Li_{1.02}Ni_{0.70}Co_{0.25}Al_{0.05}O_2$	$Li_{1.02}Ni_{0.65}Mn_{0.30}Co_{0.05}O_2$	1710	94.1	83.9
14	Al	Zn	50/50	$Li_{1.02}Ni_{0.70}Co_{0.25}Al_{0.05}O_2$	$Li_{1.02}Ni_{0.65}Mn_{0.30}Zn_{0.05}O_2$	1700	94	84.2
15	Al	Sn	50/50	$Li_{1.02}Ni_{0.70}Co_{0.25}Al_{0.05}O_2$	$Li_{1.02}Ni_{0.65}Mn_{0.30}Sn_{0.05}O_2$	1700	94.2	84.9
16	Al	Cr	50/50	$Li_{1.02}Ni_{0.70}Co_{0.25}Al_{0.05}O_2$	$Li_{1.02}Ni_{0.65}Mn_{0.30}Cr_{0.05}O_2$	1710	94.4	84.3
17	Al	V	50/50	$Li_{1.02}Ni_{0.70}Co_{0.25}Al_{0.05}O_2$	$Li_{1.02}Ni_{0.65}Mn_{0.30}V_{0.05}O_2$	1710	93.3	84.6
18	Al	Ti	50/50	$Li_{1.02}Ni_{0.70}Co_{0.25}Al_{0.05}O_2$	$Li_{1.02}Ni_{0.65}Mn_{0.30}Ti_{0.05}O_2$	1680	94.1	84.4
19	Al	Mg	50/50	$Li_{1.02}Ni_{0.70}Co_{0.25}Al_{0.05}O_2$	$Li_{1.02}Ni_{0.65}Mn_{0.30}Mg_{0.05}O_2$	1690	94.7	84.5
20	Al	Ga	50/50	$Li_{1.02}Ni_{0.70}Co_{0.25}Al_{0.05}O_2$	$Li_{1.02}Ni_{0.65}Mn_{0.30}Ga_{0.05}O_2$	1670	94.2	84.7
1 未添加	未添加	—	100/0	无	无	1820	88.1	59.2
2 一	未添加	未添加	0/100	无	$Li_{1.02}Ni_{0.65}Mn_{0.35}O_2$	1510	95.9	86

实施例

对比例

从表 1 概括出的评估结果可以看出，和其中阴极活性材料是由第一锂过渡金属复合氧化物单独构成的对比例 1 相比，其中阴极活性材料是由第一锂过渡金属复合氧化物和第二锂过渡金属复合氧化物的混合物构成的实施例 1 至 20 表现出在 23℃ 至 50℃ 的气氛下、在 100 次循环后的提高的容量保持率。

对比例 1 表示阴极活性材料单独由第一锂过渡金属复合氧化物构成的情况，阴极活性材料没有添加由一种或多种过渡金属或从周期表的 2,3,4 族元素中选出的元素构成的任何化合物，由于第一锂过渡金属复合氧化物表现出不稳定的晶体结构，因此导致了在反复充电/放电下晶体结构的恶化。因此，单独由第一锂过渡金属复合氧化物构成的阴极活性材料导致充电/放电循环容量保持率降低。尤其是，上述阴极活性材料显著降低了在高温环境下的充电/放电循环容量保持率，这是由于高温除了导致电解质分解之外，还促进了晶体结构的恶化。

相反，实施例 1-20 表明，将第二锂过渡金属复合氧化物加入到第一锂过渡金属复合氧化物，使得阴极活性材料随着充电/放电的晶体结构变化减小，从而抑制了全部阴极活性材料随着充电/放电的晶体结构的恶化，这是因为第二锂过渡金属复合氧化物表现出稳定的晶体结构。因此，阴极活性材料在 23℃ 和 50℃ 的气氛中在 100 次循环后表现出提高的容量保持率。

从表 1 中概括出的评估结构还看出，与其中阴极活性材料单独由第二锂过渡金属复合氧化物构成的对比例 2 相比，实施例 1 至 20 表现出更大的初始放电容量。

对比例 2 表示阴极活性材料单独由第二锂过渡金属复合氧化物构成的情况，阴极活性材料没有添加由一种或多种从周期表的 2,3,4 族元素中选出的过渡金属或元素构成的任何化合物，由此导致了初始放电容量的降低，因为第二锂过渡金属复合氧化物具有低容量。

相反，实施例 1 至 20 表明，因为第一锂过渡金属复合氧化物具有大容量，所以将第一锂过渡金属复合氧化物添加到第二锂过渡金属复合氧化物使全部阴极活性材料的初始放电容量得以改善。

从上述判断很显然，在非水电解质二次电池的制造中采用由第一锂过渡金属复合氧化物和第二锂过渡金属复合氧化物构成的阴极活性材料有效地升高了最初放电容量、增加了能量密度、还提高了充电/放电循环容量保持率。具体而言，即使像实施例 1 那样、没有将任何过渡金属或从周期表的 2,3,4 族元素中选出的元素添加到第一锂过渡金属复合氧化物和第二锂过渡金属复合氧化物，也可以获得更大的初始放电容量和提高的充电/放电循环容量保持率。

接下来，表 2 示出在实施例 1 和 21-24 和对比例 3 和 4 中，初始放电容量，在 23℃ 的气氛下、100 次循环后的容量保持率和在 50℃ 的气氛下、在 100 次循环后的容量保持率的评估结果。应注意，在实施例 1 和 21-24 和对比例 3 和 4 中，将被添加到第一锂过渡金属复合氧化物和第二锂过渡金属复合氧化物的添加剂 M 和 M' 全部代表 Al。

[表 2]

		第一锂过渡金属复合氧化物(A)与第二锂过渡金属复合氧化物(B)的混合比(重量%)(A)/(B)	初始放电容量[mAh]	100次循环之后的容量保持率[%]	
				23℃	50℃
实施例	1	50/50	1700	95.2	84.5
	21	15/85	1610	95.4	85.5
	22	30/70	1680	95.5	84.5
	23	70/30	1710	93.3	83.3
	24	85/15	1720	91.8	73.9
对比例	3	10/90	1540	96.1	86.8
	4	90/10	1740	89.3	61.3

从表 2 中概括出的评估结果可知，和其中第一锂过渡金属复合氧化物和第二锂过渡金属复合氧化物以 10wt%:90wt% 的比率混合的对比例 3 相比，其中相对于全部阴极活性材料、第一锂过渡金属复合氧化物与第二锂过渡金属复合氧化物的混合比调节至 15wt% 或更多比 85wt% 或更少的实施例 1 和 21-24 表现出更大的初始放电容量。

对比例 3 表明, 和实施例 1 和 21-24 相比, 采用 10wt% 的第一锂过渡金属和 90wt% 的第二锂过渡金属复合氧化物的混合物作为阴极活性材料导致初始放电容量的显著降低, 这是因为低容量第二锂过渡金属复合氧化物在阴极活性材料中占大百分比。

相反, 实施例 1 和 21-24 表明, 相对于全部阴极活性材料、以 15wt% 或更多至 85wt% 或更少的比率添加第二锂过渡金属复合氧化物获得了更大的初始容量, 这是因为相对于全部阴极活性材料以适当的重量百分比包含了大容量第一锂过渡金属复合氧化物。实施例 1 和 21-24 还表明, 随着第一锂过渡金属复合氧化物混合比的提高, 初始放电容量提高。

从表 2 中概括出的评估结果还可以看出, 和其中将 90% 的第一锂过渡金属和 10% 的第二锂过渡金属复合氧化物进行混合的对比例 4 相比, 实施例 1 和 21-24 表现出在 23℃ 和 50℃ 的气氛下在 100 次循环之后提高的容量保持率。

对比例 4 表明, 因为具有不稳定晶体结构的第一锂过渡金属复合氧化物在阴极活性材料中占大百分比, 所以采用 90wt% 的第一锂过渡金属复合氧化物和 10wt% 的第二锂过渡金属复合氧化物作为阴极活性材料促进了在反复充电/放电条件下晶体结构的恶化, 由此导致了充电/放电循环容量保持率的降低。特别是, 上述阴极活性材料导致在 50℃ 的气氛下、在 100 次循环之后的容量保持率显著降低, 这是因为在高温环境下加速了晶体结构的恶化, 除此之外, 还引起了电解质的退化。

相反, 实施例 1 和 21-24 表明, 相对于全部阴极活性材料、以 15wt% 或更多至 85wt% 或更少的比率添加第一锂过渡金属复合氧化物, 使阴极活性材料晶体结构随充电/放电的改变得以抑制, 从而提高了充电/放电循环容量保持率, 这是因为相对于全部阴极活性材料以适当的重量百分比加入了第一锂过渡金属复合氧化物。

从上面的判断可以看出, 在非水电解质二次电池的制造中, 采用其中相对于全部阴极活性材料以 15wt% 或更多至 85wt% 或更少的比

率添加第一锂过渡金属复合氧化物的阴极活性材料，成功地提高了最初放电容量，还改善了充电/放电循环容量保持率。

接下来，表3示出在实施例1和27-32和对比例5-8中，初始放电容量，在23℃的气氛下、100次循环后的容量保持率和在50℃的气氛下、在100次循环后的容量保持率的评估结果。应注意，第一锂过渡金属复合氧化物和第二锂过渡金属复合氧化物以50wt%:50wt%的比率混合。

[表3]

		平均粒径 [μm]		初始放电容量 [mAh]	100次循环之后的容量保持率 [%]	
		第一锂过渡金属复合氧化物	第二锂过渡金属复合氧化物		23℃	50℃
实 施 例	1	15	15	1700	95.2	84.5
	25	2	15	1730	92.9	83.2
	26	8	15	1690	94.8	85.1
	27	20	15	1710	95.4	84.6
	28	30	15	1700	91.7	80
	29	15	2	1720	93.3	84.5
	30	15	9	1720	94.5	83.9
	31	15	18	1710	92.9	85.3
	32	15	30	1700	93	82.1
对 比 例	5	1	15	1720	87.9	78.4
	6	40	15	1710	84.7	62.2
	7	15	1	1730	89.2	79.1
	8	15	40	1690	81.5	60.5

从表3概括出的评估结果可知，和其中将第一锂过渡金属复合氧化物和第二锂过渡金属复合氧化物的任意一个平均粒径调整至 $1\mu\text{m}$ 或 $40\mu\text{m}$ 、而另一个的平均粒径调整至 $15\mu\text{m}$ 的对比例5-8相比，其中将各第一锂过渡金属复合氧化物和第二锂过渡金属复合氧化物的平

均粒径调整到 $2\ \mu\text{m}$ 或更高至 $30\ \mu\text{m}$ 或更低的实施例 1 和 27-32 在 $50\ ^\circ\text{C}$ 的气氛中、在 100 次循环后表现出提高了容量保持率。

对比例 5-8 表明，将第一锂过渡金属复合氧化物和第二锂过渡金属复合氧化物的任意一个平均粒径调整至低于 $2\ \mu\text{m}$ 、而另一个的平均粒径调整至 $15\ \mu\text{m}$ 促进了电解质的分解，因此和实施例 1 和 27-32 相比、导致了在 $50\ ^\circ\text{C}$ 的气氛下循环容量保持率的进一步降低，这是由于在阴极活性材料和电解液之间的接触面积过渡增加所造成的。把平均粒径增加至高于 $30\ \mu\text{m}$ 很难充分地混合第一锂过渡金属复合氧化物和第二锂过渡金属复合氧化物，由此导致了循环容量保持率的降低，尤其是在 $50\ ^\circ\text{C}$ 的气氛下循环容量保持率的降低。

相反，实施例 1 和 25-28 表明，对于阴极活性材料而言，采用通过将平均粒径调节至 $2\ \mu\text{m}$ 或更高至 $30\ \mu\text{m}$ 或更低所获得的第一锂过渡金属复合氧化物和通过将平均粒径调节到恒定为 $15\ \mu\text{m}$ 所获得的第二锂过渡金属复合氧化物的混合物，使得阴极活性材料和电解液之间的接触面积减小，并使第一锂过渡金属复合氧化物和第二锂过渡金属复合氧化物充分混合。因此，和对比例 5 至 8 相比，实施例 1 和 25-28 在 $50\ ^\circ\text{C}$ 的气氛下、在 100 次循环之后表现出更高的容量保持率。

从上述结果的判断可知，在非水电解质二次电池的制造中、采用其中将第一锂过渡金属复合氧化物和第二锂过渡金属复合氧化物的平均粒径调整到 $2\ \mu\text{m}$ 或更高至 $30\ \mu\text{m}$ 或更低的阴极活性材料成功地提高了在 $50\ ^\circ\text{C}$ 的气氛中、在 100 次循环后的容量保持率。

表 4 示出在实施例 1 和 33-36 和对比例 9-12 中，初始放电容量，在 $23\ ^\circ\text{C}$ 的气氛下、100 次循环后的容量保持率和在 $50\ ^\circ\text{C}$ 的气氛下、在 100 次循环后的容量保持率的评估结果。应注意，第一锂过渡金属复合氧化物和第二锂过渡金属复合氧化物以 50wt%:50wt% 的比率混合。

[表 4]

		在第一锂过渡金属复合氧化物中 Co 部分 y	在第二锂过渡金属复合氧化物中 Mn 部分 t	初始放电容量 [mAh]	100 次循环之后的容量保持率 [%]	
					23℃	50℃
实 施 例	1	0.25	0.3	1700	95.2	84.5
	33	0.05	0.3	1750	91.9	82.4
	34	0.5	0.3	1640	96.3	85.7
	35	0.25	0.05	1770	93.4	83.1
	36	0.25	0.5	1630	96	86.3
对 比 例	9	0.01	0.3	1810	82.2	53.9
	10	0.6	0.3	1310	96.8	85.1
	11	0.25	0.01	1820	81.7	56.8
	12	0.25	0.6	1290	95.8	87.2

从表 4 概括出的评估结果可知, 和其中 y 低于 0.05 的对比例 9 或者其中 t 低于 0.05 的对比例 11 相比, 其中将第一锂过渡金属复合氧化物 (LiNiCoMO_2) 中的 Co 部分 y 和第二锂过渡金属复合氧化物 (LiNiMnMO_2) 中的 Mn 部分 t 调节至 0.05 或更高至 0.50 或更低范围的实施例 1 和 33-36 在 50℃ 的气氛下、在 100 次循环之后表现出更高容量保持率。

对比例 9 表示在第一锂过渡金属复合氧化物中 Co 部分 y 调节至 0.01 的情况; 对比例 11 表示在第二锂过渡金属复合氧化物中 Mn 部分 t 调节至 0.01 的情况。如上所述, 对比例 9 或 11 表明, 将第一锂过渡金属复合氧化物中 Co 部分 y 调节至 0.01 或者将第二锂过渡金属复合氧化物中 Mn 部分 t 调节至 0.01 致使其晶体结构不稳定, 从而导致在反复充电/放电下阴极活性材料的晶体结构的恶化以及充电-放电循环容量保持率的降低。尤其是, 因为在高温环境下加速了晶体结构的恶化, 所以在 50℃ 的气氛下、在 100 次循环之后阴极活性材料引起了容量保持率显著降低。

相反, 实施例 1 和 33-36 表明, 将第一锂过渡金属复合氧化物中的 Co 部分 y 和第二锂过渡金属复合氧化物 (LiNiMnMO) 中的 Mn 部分 t 调节至 0.05 或更高至 0.50 或更低范围, 使得第一锂过渡金属复合氧化物和第二锂过渡金属复合氧化物的晶体结构更为稳定, 因此即使在高温环境下也能获得优异的充电/放电循环容量保持率。

从表 4 的评估结果还看出, 和其中第一锂过渡金属复合氧化物 (LiNiCoMO) 中的 Co 部分 y 超过 0.50 的对比例 10 或者其中第二锂过渡金属复合氧化物 (LiNiMnMO) 中的 Mn 部分 t 超过 0.50 的对比例 12 相比, 实施例 1 和 33-36 表现出更大的初始放电容量。

对比例 10 表示采用其中 Co 部分 y 调节至 0.60 的第一锂过渡金属复合氧化物的情况; 对比例 12 表示采用其中 Mn 部分 t 调节至 0.60 的第二锂过渡金属复合氧化物的情况。将 Co 和 Mn 部分调节至高于 0.5 降低了全部阴极活性材料的容量, 由此导致了初始放电容量的降低, 象对比例 10-12 那样。

相反, 实施例 1 和 33-36 表明, 将第一锂过渡金属复合氧化物中的 Co 部分 y 和第二锂过渡金属复合氧化物中的 Mn 部分 t 调节至 0.05 或更高至 0.50 或更低范围, 使晶体结构稳定, 由此获得了更大的初始放电容量。

从上面的判断可知, 在非水电解质二次电池的制造中, 将第一锂过渡金属复合氧化物中的 Co 部分和第二锂过渡金属复合氧化物中的 Mn 部分调节至 0.05 或更高至 0.50 或更低的范围, 成功地增加了初始放电容量、改善了充电/放电循环特性。

接下来参考附图, 描述作为本发明第二方案的锂离子非水二次电池的一些实施例。

图 2 是表示根据本发明的锂离子非水电解质二次电池的实施例的截面图。如图 2 中所示, 非水电解质二次电池这样构成: 在将隔膜 213 放在阴极 211 和阳极 212 的同时, 层叠并螺旋卷起长条形阴极 211 和长条形阳极 212, 将由此获得的螺旋卷绕电极构件 210 装入电池容器 201 中, 绝缘体板 202 安装到电极构件的上下侧。

在将衬垫 207 放在电池帽 204 和电池容器 201 之间的同时堵塞电池容器，由此还将电池帽 204 安装到电池容器 201。电池帽 204 通过阴极引线 215 电连接到阴极 211，提供作为此电池的阴极的功能。同时，阳极 212 通过阳极引线 216 电连接到电池容器 201 的底部，并构成使得电池容器 201 用作此电池的阳极。

具体而言，此电池在螺旋卷绕电极构件 210 中心具有中心钉 214，具有盘板 205a 的并提供电流切断功能的的安全阀 205 是用于解除电连接的安全器件，从而当电池内部的压力升高时，让电连接到阴极引线 215 的部分变形。

在安全阀 205 和电池帽 204 之间设置的热敏电阻元件 206 用作电池内部元件，当出现超过最大额定电流的充电/放电状态和/或电池暴露于高温下时，该电池内部元件用于切断电流。

图 3 表示上述长条形阴极 211 的结构。如图 3 所示，这样构成长条形阴极 211：用阴极活性材料混合物层 211b 和 211c 涂覆长条形阴极集流体 211a 的相反的表面（正面和背面）。

在本发明的非水电解质二次电池中，优选有效地利用电池的內部，以便通过减少与电池反应无关的活性材料质量来增加所获得的非水电解质二次电池的能量密度，正如下面描述的那样，以阴极活性材料混合物层 211b 和 211c 的边缘在纵向上不与长条形阴极 211 的两端或一端平齐的方式，正如图中所示。

虽然没有示出阳极结构，但长条形阳极 212 同样与长条形阴极 211 具有相同的结构，以下述方式产生与上面相同的效果，该方式为：正如从其侧面看出的那样，在集流体的相反的面上的涂覆的阳极活性材料混合层的边缘设置成不平齐的。

在阴极和阳极至少一个的上述混合物层边缘处理足以获得上述效果的同时，还可以对阴极和阳极的混合物层边缘都进行处理。

图 4 是图 2 所示的非水电解质二次电池的沿线 A-A 的截面图，此处表示出螺旋卷绕电极构件 210。

在图 4 中，这样构成螺旋卷绕电极构件 210：把按长条形阳极 212、

隔膜 213 (未示出)、长条形阴极 211 和隔膜 213 (未示出) 的顺序层叠而成的四层层叠结构螺旋地卷起, 长条形阳极 212 设置在电极构件 210 的内侧(中心)。设置长条形阴极 211 和长条形阳极 212, 使得混合物层 211c, 212c 位于螺旋卷绕电极构件 210 的内侧(中心侧), 混合物层 211b, 212b 位于其外侧(参见图 3)。

在由此构成的螺旋卷绕电极构件中, 阳极 212 平行于阴极 211 设置, 隔板(未示出)设置在阳极 212 和阴极 211 之间, 将阳极 212 的宽度(图 2 的高度)和长度(卷绕长度)即反应面积设置成大于阴极 211 的宽度和长度(反应面积), 从而防止在充电过程中由于锂的沉积导致的内部短路。

具体而言, 图中所示的螺旋卷绕电极构件以典型的卷起方式获得, 其中, 没有对长条形阴极 211 和长条形阳极 212 的混合物层边缘进行处理, 这样阴极活性材料混合物层 211b, 211c 的边缘和阳极活性材料混合物层 212b, 212c 的边缘平齐, 正如从其侧面看到的那样。

图 5 表示以不同的卷起方式获得的螺旋卷绕电极构件。

这样构成图 5 中所示的螺旋卷绕电极构件: 在长条形阳极 212 的一端(具体而言, 在形成螺旋卷绕电极构件的最外围的那一端)处的阳极活性材料混合层仅设置在一侧。换句话说, 螺旋卷绕电极构件的外围仅设置有阳极的内侧混合物层 212c, 没有外侧混合物层 212b。应注意, 采用上述卷起形式, 其中没有对长条形阴极 211 的相对端进行处理, 这样内侧混合物层 211c 和外侧混合物层 211b 在长条形阴极 211 的相对端是平齐的, 可以仅允许实际参与电池反应的阴极活性材料混合层部分和阳极活性材料混合层部分放在电池内部, 由此能够有效利用电池的內部, 从而提高了所获得的非水电解质二次电池的能量密度。

图 6 表示以不同卷起形式获得的螺旋卷绕电极构件, 其中长条形阳极 212 的另一端(最里端)仅设置有外侧混合物层 212b, 长条形阴极 211 的一端(最外端)仅设置有内侧混合物层 211c。应注意, 混合物层在长条形阳极 212 的一端(最外端)和长条形阴极的另一端(最里端)平齐。

利用上述卷起形式同样能够有效利用电池的內部，从而提高所获得的电池的能量密度。

图 7 表示以其它不同卷起形式获得的螺旋卷绕电极构件，其中长条形阴极 211 的一端（最外端）仅设置有内侧混合物层 211c，阴极活性材料混合物层在阴极 211 的另一端（最内端）平齐。应注意，长条形阳极 212 的构成使得阳极活性材料混合物层在阳极 212 的相对端处平齐。

此外，图 8 表示以不同卷起形式获得的螺旋卷绕电极构件，其中长条形阴极 211 的另一端（最内端）仅设置有外侧化合物层 211b，它的一端（最外端）仅设置有内侧混合物层 211c。采用其中构成阳极 212 使得阳极活性材料混合物层在阳极 212 的相对端平齐的卷起形式（如图 7,8 所示），也能够有效利用电池的內部，由此提高所获得电池的能量密度。

在接下来更详细地描述本发明的实施例的同时，并不表示本发明限于这些实施例。

实施例 37

首先，接下来描述如何制备在此实施例中采用的阴极活性材料。

以 0.50:0.20:0.30 的 Ni 与 Co 与 Mn 的比将商用材料硝酸镍、硝酸钴和硝酸锰以溶液混合，并且添加氨水，同时充分地混合物进行搅拌以制备复合氢氧化物。向复合氢氧化物添加氢氧化锂，在 850℃ 的氧气气氛下烧结 10 小时，研磨成粉末状锂过渡金属复合氧化物。利用原子吸收光谱技术对由此获得的粉末进行分析，分析结果证实了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ 的组成。还利用激光衍射技术测量粒径，测量结果证实，上述粉末具有 13 μm 的平均粒径。

此外，进行上述粉末的 X-射线衍射测量，测量结果证实，所获得的图案类似于在 ICDD 的 09-0063 中描述的 LiNiO_2 图案，同时还证实，上述粉末表现出类似于 LiNiO_2 的层状岩盐结构。还利用 SEM 观察上述粉末，观察结果证实由 0.1-51 μm 的一次颗粒聚集体构成的球形颗粒。

然后，将 86% 由此制备的锂过渡金属复合氧化物、10% 作为导电材料的石墨和 4% 作为粘合剂聚偏二氟乙烯 (PVdF) 混合，进一步添加将被分散于其中的 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)，制备成浆料状的混合材料。在 20 μm 厚的长条形铝箔上均匀涂覆浆料形式的混合材料，烘干，利用辊压机压制，然后冲成预定的尺寸，从而获得盘片。

由此制成的盘片用作阴极，锂箔用作阳极，在把现有的多孔聚烯烃膜设置在阴阳极之间的同时将这些电极层叠起来，制成具有 20mm 的直径和 1.6mm 的高度的盘状电池。

此处，对于电解液，在通过以 1:1 的体积混合比混合碳酸亚乙酯和碳酸甲乙酯而得到的溶液中溶解 LiPF_6 以调节其浓度至 1mol/dm^3 ，从而获得非水电解液。

将由此制造的硬币形电池充电至全部锂含量的 50% 脱出的点，拆开以取出盘片，进行 XAFS 测量，同时进行未充电盘片的 XAFS 测量。在 XAFS 测量中，利用由 $\text{Si}(111)$ 作色散晶体的完全透射技术 (through transmission technology)，并通过在 7960eV 和 9100eV 之间的 X-射线能量的扫描，测量 X-射线吸收光谱。

图 9 表示未充电产物和 50% 充电产物的测量结果，其中，以放大比例表示出在减去背景之后、利用吸收沿的跃变高度作为参考而标准化的在 8190eV - 8220eV 范围的吸收光谱。注意在 0.5 吸收率的位置上，在未充电产品和 50% 充电产品之间观察 2.2eV 的位移。

利用上述锂过渡金属复合氧化物作阴极活性材料制成圆柱形非水电解质二次电池，并且对该电池在高温环境下的循环特性进行评估。

具体而言，将 86% 的阴极活性材料、10% 作为导电材料的石墨和 4% 作为粘合剂聚偏二氟乙烯 (PVdF) 混合，进一步分散到 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 中，制备成浆料状的阴极混合材料。在 20 μm 厚的长条形铝箔的相反的面均匀涂覆浆料形式的混合材料，烘干，利用辊压机压制，由此获得长条形阴极。

接下来，对于阳极，向 90% 的粉末状人造石墨中添加 10% 的 PVdF，进一步分散到 NMP 中，以制备浆料形式的阳极混合材料。在

10 μm 厚的铜箔的相反的面均匀涂覆浆料形式的混合材料，烘干，利用辊压机压制，由此获得长条形阳极。

在将多孔聚烯烃膜放在阴阳极之间的同时螺旋卷起由此制成的长条形阴极和长条形阳极，由此制成螺旋卷绕电极构件。将由此制成的电极构件装入由镀镍的铁制成的电池容器中，绝缘板安装到电极构件的上下两面。

然后，从阴极集流体中抽出由铝制成的阴极引线并焊接到安全阀的突出部分，该安全阀已经确保了与电池帽电连接，从阳极集流体中抽出由镍制成的阳极引线并焊接到电池容器的底部。

同时，对于电解液，在通过以 1:1 的体积混合比混合碳酸亚乙酯和碳酸甲乙酯而获得的溶液中溶解 LiPF_6 以调节其浓度至 1mol/dm^3 ，从而获得非水电解液。

最后，将电解液注入到其中装有上述电极构件的电池容器中，通过在其间放置绝缘密封衬垫的同时堵塞电池容器的方式固定安全阀、PTC 元件和电池帽，由此制成具有 18mm 的外径、65mm 的高度的圆柱形电池。

在以下条件下对由此制成的非水电解质二次电池的最初放电容量进行测量：在 45℃ 的气氛中、以 4.20V 的电压、1000mA 的电流对电池充电 2.5 小时，在 800mA 的电流和 2.75V 截止电压下放电。在与对最初放电容量的测量相同的条件下、通过反复充电/放电循环、进行在 100 次循环后相对放电容量的测量，从而计算最初放电容量的保持率。

对比例 13

除了改变材料的混合比并将烧结温度设定在 750℃ 之外，通过重复类似于实施例 37 的操作制备锂过渡金属复合氧化物 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 。

类似地进行 XAFS 测量，结果是 0.8eV 的位移宽度，如图 10 中所示。除了利用这种锂过渡金属复合氧化物之外，类似于实施例 37 制造非水电解质二次电池，评估类似于实施例 37 的、在 45℃ 的气氛中的循环保持率。

实施例 38

除了改变材料的混合比之外,通过重复类似于实施例 37 的操作制备锂过渡金属复合氧化物 $\text{LiNi}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ 。

类似地进行 XAFS 测量,结果是 1.9eV 的位移宽度。除了利用这种锂过渡金属复合氧化物之外,类似于实施例 37 制造非水电解质二次电池,评估类似于实施例 37 的、在 45℃ 的气氛中的循环保持率。

实施例 39

除了对于材料采用氧化钛代替碳酸锰、改变材料的混合比并将烧结温度设定为 750℃ 之外,通过重复类似于实施例 37 的操作制备锂过渡金属复合氧化物 $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.20}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ 。

类似地进行 XAFS 测量,结果是 1.5eV 的位移宽度。除了利用这种锂过渡金属复合氧化物之外,类似于实施例 37 制造非水电解质二次电池,评估类似于实施例 37 的、在 45℃ 的气氛中的循环保持率。

实施例 40

除了对于材料进一步添加氧化钛、改变材料的混合比之外,通过重复类似于实施例 37 的操作制备锂过渡金属复合氧化物 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.10}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ 。

类似地进行 XAFS 测量,结果是 1.8eV 的位移宽度。除了利用这种锂过渡金属复合氧化物之外,类似于实施例 37 制造非水电解质二次电池,评估类似于实施例 37 的、在 45℃ 的气氛中的循环保持率。

实施例 41

除了改变材料的混合比、烧结温度设为 800℃ 之外,通过重复类似于实施例 37 的操作制备锂过渡金属复合氧化物 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 。

类似地进行 XAFS 测量,结果是 1.2eV 的位移宽度。除了利用这种锂过渡金属复合氧化物之外,类似于实施例 37 制造非水电解质,评估类似于实施例 37 的、在 45℃ 的气氛中的循环保持率。

实施例 42

除了改变材料的混合比、烧结温度设为 750℃ 之外,通过重复类似于实施例 37 的操作制备锂过渡金属复合氧化物 $\text{LiNi}_{0.60}\text{Co}_{0.40}\text{O}_2$ 。

类似地进行 XAFS 测量,结果是 1.3eV 的位移宽度。除了利用这

种锂过渡金属复合氧化物之外,类似于实施例 37 制造非水电解质二次电池,评估类似于实施例 37 的、在 45℃ 的气氛中的循环保持率。

实施例 43

除了改变材料的混合比、烧结温度设为 750℃、烧结气氛从氧气改变为空气之外,通过重复类似于实施例 37 的操作制备锂过渡金属复合氧化物 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ 。

类似地进行 XAFS 测量,结果是 1.4eV 的位移宽度。

除了利用这种锂过渡金属复合氧化物之外,类似于实施例 37 制造非水电解质二次电池,评估类似于实施例 37 的、在 45℃ 的气氛中的循环保持率。

对比例 14

除了改变材料的混合比、烧结温度设为 750℃ 之外,通过重复类似于实施例 37 的操作制备锂过渡金属复合氧化物 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。

类似地进行 XAFS 测量,结果是 0.7eV 的位移宽度。除了利用这种锂过渡金属复合氧化物之外,类似于实施例 37 制造非水电解质二次电池,评估类似于实施例 37 的、在 45℃ 的气氛中的循环保持率。

[表 5]

	组成	合成条件		位移宽度 [eV]	容量保持率 [%]
		温度 ℃	气氛		
实施例	37 $\text{LiNi}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$	850℃	氧气	2.2	92.4
	38 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	850℃	氧气	1.9	91
	39 $\text{LiM}_{0.70}\text{Co}_{0.20}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$	750℃	氧气	1.5	90
	40 $\text{LiNi}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.1}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$	850℃	氧气	1.8	91.1
	41 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$	800℃	氧气	1.2	85.6
	42 $\text{LiNi}_{0.60}\text{Co}_{0.40}\text{O}_2$	750℃	氧气	1.3	86.4
	43 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$	750℃	空气	1.4	86.8
对比例	13 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$	750℃	氧气	0.8	71.9
	14 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	750℃	氧气	0.7	70.3

从上述结果的判断可证实，将位移宽度调节至 1.0eV 或更高使得在高温环境下的循环特性明显改善。还证实，添加从 Mn 和 Ti 选出的至少一种元素特别增加了位移宽度，进一步改善了在高温环境下的循环特性。

在参考某些优选实施方式详细描述本发明的同时，还应理解这并不意味着本发明限于上述实施方式，在不脱离本发明的实质和范围的条件下可以进行各种修改。换句话说，体现本发明的方式没有特别限制，本发明还可以根据例如在合成锂过渡金属复合氧化物的过程中对合成条件的研究、各种作为添加剂的元素的采用以及组份比率表现出来。

接下来，参考附图具体描述本发明的锂离子非水电解质二次电池的某些实施方式。

图 11 是表示本发明的锂离子非水电解质二次电池的实施方式的截面图。如图 11 所示，非水电解质二次电池这样构成：在将隔膜 313 放在阴阳极之间的同时层叠并进一步螺旋卷绕长条形阴极 311 和长条形阳极 312，将由此获得的螺旋卷绕电极构件 310 装入电池容器 301 中，绝缘体板 302 安装到电极构件的上下侧。

在将衬垫 307 放在电池帽 304 和电池容器 301 之间的同时堵塞电池容器，由此还将电池帽 304 安装到电池容器 301。电池帽 304 通过阴极引线 315 电连接到阴极 311，提供作为此电池的阴极的功能。同时，阳极 312 通过阳极引线 316 电连接到电池容器 301 的底部，并构成使得电池容器 301 用作此电池的阳极。

具体而言，此电池具有在螺旋卷绕电极构件 310 中心的中心钉 314，具有盘板 305a 的并提供电流切断功能的安全阀 305 是用于解除电连接的安全器件，从而当电池内部的压力升高时，让电连接到阴极引线 315 的部分变形。

在安全阀 305 和电池帽 304 之间设置的热敏电阻元件 306 用作电池内部元件，当出现超过最大额定电流的充电/放电状态和/或电池暴露于高温下时，该电池内部元件用于切断电流。

图 12 表示上述长条形阴极 311 的结构。如图 12 所示，这样构成长条形阴极 311：用阴极活性材料混合物层 311b 和 311c 涂覆长条形阴极集流体 311a 的相反的表面（正面和背面）。

如图所示，在本发明的非水电解质二次电池中，优选有效地利用电池的內部，以便通过减少与电池反应无关的活性材料质量来增加所获得的非水电解质二次电池的能量密度，正如下面描述的那样，以阴极活性材料混合层 311b 和 311c 的边缘沿长条形阴极 311 的两端或一端的纵向不规则设置的方式。

虽然没有示出阳极结构，但长条形阴极 312 也具有与长条形阴极 311 相同的结构，以下述方式产生与上面相同的效果，该方式为：正如从其侧面看出的那样，在集流体的相反的面上的涂覆的阳极活性材料混合层的边缘设置成不平齐的，类似阴极的设置。

应注意，在阴极和阳极至少一个的上述混合物层边缘处理足以获得上述效果的同时，还可以对阴极和阳极的混合物 U 层边缘都进行处理。

图 13 是图 11 所示的非水电解质二次电池的沿线 A-A 的截面图，此处表示出螺旋卷绕电极构件 310。

在图 13 中，这样构成螺旋卷绕电极构件 310：把按长条形阳极 312、隔膜 313（未示出）、长条形阴极 311 和隔膜 313（未示出）的顺序层叠而成的四层层叠结构螺旋地卷起，长条形阳极 312 设置在电极构件 310 的内侧（中心部分）。设置长条形阴极 311 和长条形阳极 312，使得其混合物层 311c,312c 位于螺旋卷绕电极构件 310 的内侧（中心侧），其混合物层 311b,312b 位于其外侧（参见图 12）。

通常来说，在由此构成的螺旋卷绕电极构件中，阳极 312 平行于阴极 311 设置，隔板 313（未示出）设置在阳极 312 和阴极 311 之间，将阳极 312 的宽度（图 11 的高度）和长度（卷绕长度）即反应面积设置成大于阴极 311 的宽度和长度（反应面积），从而防止在充电过程中由于锂的沉积导致的内部短路。

应注意，图中所示的螺旋卷绕电极构件以典型的卷起方式获得，

其中，没有对长条形阴极 311 和长条形阳极 312 的混合物层边缘进行处理，这样阴极活性材料混合物层 311b,311c 的边缘和阳极活性材料混合物层 312b,312c 的边缘平齐，正如从其侧面看到的那样。

图 14 表示以不同的卷起方式获得的螺旋卷绕电极构件。

这样构成图 14 中所示的螺旋卷绕电极构件：在长条形阳极 312 的一端，即在形成螺旋卷绕电极构件的最外围的那一端处的阳极活性材料混合层仅设置在一侧。换句话说，螺旋卷绕电极构件的最外围仅设置有阳极的内侧混合物层 312c，没有外侧混合物层 312b。应注意，采用上述卷起形式，其中没有处理长条形阴极 311 的相对端，这样内侧混合物层 311c 和外侧混合物层 311b 在阴极的相对端平齐，仅允许实际参与电池反应的阴极活性材料混合层部分和阳极活性材料混合层部分放在电池内部，由此能够有效利用电池的内部，从而提高了所获得的非水电解质二次电池的能量密度。

图 15 表示以不同卷起形式获得的螺旋卷绕电极构件，其中长条形阳极 312 的另一端（最里端）仅设置有外侧混合物层 312b，长条形阴极 311 的一端（最外端）仅设置有内侧混合物层 311c。应注意，混合物层在长条形阳极 312 的一端（最外端）和长条形阴极的另一端（最里端）平齐。

利用上述卷起形式同样能够象上面那样有效利用电池的内部，从而提高所获得的电池的能量密度。

图 16 表示以其它不同卷起形式获得的电池，其中长条形阴极 311 的一端（最外端）仅设置有内侧混合物层 311c，阴极活性材料混合物层在阴极的另一端（最内端）平齐。

应注意，长条形阳极 312 的构成使得阳极活性材料混合物层在阳极的相对端处平齐。

此外，图 17 表示以不同卷起形式获得的螺旋卷绕电极构件，其中长条形阴极 311 的另一端（最内端）仅设置有外侧化合物层 311b，它的一端（最外端）仅设置有内侧混合物层 311c。采用其中构成长条形阳极 312 使得阳极活性材料混合物层在阳极 312 的相对端平齐的卷起

形式(如图 16,17 所示),也能够象上面那样有效利用电池的內部,由此提高所获得电池的能量密度。

实施例

在接下来以实施例和对比例为基础具体描述本发明的同时,应理解本发明不限于这些示例。顺便指出,制造圆柱形电池,对利用本发明阴极活性材料的二次电池的耐过放电性进行评估。

实施例 44

(1) 第一锂过渡金属复合氧化物 A 的制备

对商用材料的氧化钴和碳酸锂进行混合,使得 Li 与 Co 的摩尔比为 1.02:1.00,将混合物放入由氧化铝制成的坩埚中,并在干燥的空气气氛中烧结。利用原子吸收光谱技术对由此获得的粉末进行定量分析,分析结果证实了 LiCoO_2 的组成。并利用激光衍射技术进行粒径的测量,测量结果证实,上述粉末具有 $15\mu\text{m}$ 的平均粒径。此外,进行上述粉末的 X-射线衍射测量,测量结果证实,所获得的衍射图案类似于在 International Center For Diffraction Data (简称为 ICDD) 的 36-1004 中描述的 LiCoO_2 图案,还证实,上述粉末显示出类似于 LiCoO_2 的层状结构。

然后,将 86wt% 的由此制备的锂过渡金属复合氧化物 A、10wt% 作为导电材料的石墨和 4wt% 作为粘合剂的聚偏二氟乙烯(以下简称“PVdF”)混合并进一步分散到 N-甲基-2-吡咯烷酮(以下简称“NMP”)中,从而获得浆料形式的混合材料。把浆料形式的混合材料均匀涂覆在 $20\mu\text{m}$ 厚的长条形铝箔上、干燥、利用辊压机压制并冲成预定尺寸,由此获得盘片。盘片用作阴极,锂箔用作阳极,在把现有的多孔聚烯烃膜放在阴阳极之间的同时层叠这些电极,从而制成具有 20mm 的直径、1.6mm 的高度的盘状电池。对于电解液,在通过以 1:1 的体积混合比混合碳酸亚乙酯和碳酸甲乙酯而制成的溶液中溶解 LiPF_6 以调节其浓度至 $1\text{mol}/\text{dm}^3$,从而获得非水电解液。

接着,将由此制造的盘状电池充电至 4.250V,然后在 0.2C 的恒定电流下放电至 3.000V,得到 3.948 的平均放电电压。

(2) 第二锂过渡金属复合氧化物 B 的制备

将商用材料的硝酸镍、硝酸钴和硝酸锰混合，获得具有 0.60:0.20:0.20 的 Ni 与 Co 与 Mn 的摩尔比的溶液，并且在充分地混合物进行搅拌的同时加入氨水液滴，以制备复合氢氧化物。复合氢氧化物与氢氧化锂混合，在 800℃ 的氧气氛下烧结 10 小时，研磨成粉末状锂过渡金属复合氧化物 B。利用原子吸收光谱技术对由此获得的粉末进行分析，分析结果证实了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的组成。还利用激光衍射技术测量粒径，测量结果证实，上述粉末具有 12 μm 的平均粒径。

此外，进行上述粉末的 X-射线衍射测量，测量结果证实，所获得的衍射图案类似于在 ICDD 的 09-0063 中描述的 LiNiO_2 图案，上述粉末形成类似于 LiNiO_2 的层状岩盐结构。还利用扫描型电子显微镜观察上述粉末，观察结果证实颗粒具有由 0.1-41 μm 的一次颗粒聚集体构成的结构。

然后，将 86% 由此制备的锂过渡金属复合氧化物、10% 作为导电材料的石墨和 4% 作为粘合剂的 PVdF 混合，进一步分散到 NMP 中，获得浆料状的混合材料。在 20 μm 厚的长条形铝箔上均匀涂覆浆料形式的混合材料，干燥，利用辊压机压制，然后冲成预定的尺寸，从而获得盘片。由此制成的盘片用作阴极，锂箔用作阳极，在把现有的多孔聚烯烃膜放在阴阳极之间的同时层叠这些电极，从而制成具有 20mm 的直径、16mm 的高度的硬币形电池。对于电解液，在通过以 1:1 的体积混合比混合碳酸亚乙酯和碳酸甲乙酯而制成的溶液中溶解 LiPF_6 以调节其浓度至 $1\text{mol}/\text{dm}^3$ ，从而获得非水电解液。

接着，将由此制造的硬币型电池充电至 4.250V，然后在 0.2C 的恒定电流下放电至 3.000V，得到 3.827 的平均放电电压。

(3) 阴极活性材料的制备

把由此制备的锂过渡金属复合氧化物 A 和由此制备的锂过渡金属复合氧化物 B 混合，使得其摩尔比为 90:10，由此制成阴极活性材料。

(4) 圆柱形电池的制造

将 86% 的上述阴极活性材料、10% 作为导电材料的石墨和 4% 作

为粘合剂的 PVdF 混合, 进一步分散到 NMP 中, 制备成浆料状的阴极混合材料。在 $2\mu\text{m}$ 厚的长条形铝箔的相反的面均匀涂覆浆料形式的混合材料, 干燥, 利用辊压机压制, 由此获得长条形阴极。

接下来, 对于阳极, 向 90% 的粉末状人造石墨添加 10% 的 PVdF, 进一步分散到 NMP 中, 以制备浆料形式的阳极混合材料。在 $10\mu\text{m}$ 厚的铜箔的相反的面均匀涂覆浆料形式的阳极混合材料, 利用辊压机压制, 由此获得长条形阳极。

在将多孔聚烯烃膜放在阴阳极之间的同时, 多次螺旋卷绕由此制成的长条形阴极和长条形阳极, 以制成螺旋卷绕电极构件。将由此制成的电极构件装入由镀镍的铁制成的电池容器中, 将绝缘板安装到电极构件的上下两面。

然后, 从阴极集流体中抽出由铝制成的阴极引线并焊接到安全阀的突出部分, 已经确保安全阀与电池帽的电连接, 从阳极集流体中抽出由镍制成的阳极引线并焊接到电池容器的底部。

同时, 对于电解液, 在通过以 1:1 的体积混合比混合碳酸亚乙酯和碳酸甲乙酯而获得的溶液中溶解 LiPF_6 以调节其浓度至 $1\text{mol}/\text{dm}^3$, 由此制备非水电解液。

然后, 将上述电解液注入到其中装有上述电极构件的电池容器中, 通过在其间放置绝缘密封衬垫的同时堵塞电池容器的方式固定安全阀、PTC 元件和电池帽, 由此制成具有 18mm 的外径、65mm 的高度的圆柱形非水电解质二次电池。

实施例 45

在锂过渡金属复合氧化物 B 的制备中、在改变实施例 44 中的材料混合比的条件下制备 $\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$, 类似地进行平均放电电压的测量, 结果为 3.895V。

然后, 类似地混合由此制备的锂过渡金属复合氧化物 B 和实施例 44 中制备的锂过渡金属复合氧化物 A, 以制备阴极活性材料, 之后, 通过重复类似于实施例 44 的操作, 制造在此实施例中的非水电解质二次电池。

实施例 46

在锂过渡金属复合氧化物 A 的制备中、在实施例 44 中材料的部分氧化钴被氢氧化镍取代的条件下制备 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ ，类似地进行平均放电电压的测量，结果为 3.911V。

然后，类似地混合由此制备的锂过渡金属复合氧化物 A 和实施例 44 中制备的锂过渡金属复合氧化物 B 以制备阴极活性材料，通过重复类似于实施例 44 的操作制造，在此实施例中的非水电解质二次电池。

对比例 15

在没有添加锂过渡金属复合氧化物 B 的条件下、利用仅由在实施例 44 中制备的锂过渡金属复合氧化物 A 构成的阴极活性材料，通过重复类似于实施例 44 的操作制造此对比例的非水电解质二次电池。

对比例 16

在没有添加锂过渡金属复合氧化物 B 的条件下、利用仅由在实施例 46 中制备的锂过渡金属复合氧化物 A 构成的阴极活性材料，通过重复类似于实施例 44 的操作制造此对比例的非水电解质二次电池。

对比例 17

在锂过渡金属复合氧化物 B 的制备中，在改变实施例 44 中的材料混合比的条件下，制备 LiCoO_2 和 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ，类似地进行平均放电电压的测量，结果为 3.919V。

然后，类似地混合由此制备的锂过渡金属复合氧化物 B 和在实施例 44 中制备的锂过渡金属复合氧化物 A，以制备阴极活性材料，通过重复类似于实施例 44 的操作制造在此实施例中的非水电解质二次电池。

[耐过放电性的评估]

在下述条件下，对由此制成的实施例和对比例中的非水电解质二次电池的初始放电容量进行测量：在 23℃ 的气氛下以 4.20V 的电压和 1000mA 的电流对电池充电 2.5 小时，之后在 800mA 的电流下放电至 2.75V。随后，作为过放电测试，把 2.0Ω 的电阻连接在阴极和阳极之间，进行 24 小时恒电阻放电。然后，根据与测量初始放电容量类似的

工序，进行过放电测试后的放电容量的测量，以便计算与初始放电容量成比例的容量保持率。表 6 示出评估结果。

表 6

	阴极活性材料			平均放电电压 (V)		耐过放电性 A 和 B 之间的 差	初始放 电容量 (mAh)	过放电后 的容量 (mAh)	容量 保持 率 [%]	
	锂过渡金属复 合氧化物 A	锂过渡金属复 合氧化物 B	混合 比 A:B	A	B					
实 施 例 对 比	44	LiCoO_2	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	90:10	3.948	3.827	0.121	1890	1780	94.2
	45	LiCoO_2	$\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	90:10	3.948	3.895	0.053	1880	1730	92.0
	46	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	90:10	3.911	3.827	0.084	1900	1810	95.3
对 比	15	LiCoO_2	无	100:0	3.948	—		1860	1310	70.3
	16	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$	无	100:0	3.911	—		1890	1350	71.4
例	17	LiCoO_2	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	90:10	3.948	3.919	0.029	1880	1500	79.8

从上述结果的判断证实，将第二锂过渡金属复合氧化物 B 加入到第一锂过渡金属复合氧化物 A，使得过放电特性得以改善。还证实，在这些复合氧化物 A 和 B 之间平均放电电压的小的差别不能获得充分的效果，而 0.05V 或更高的平均放电电压差别成功地达到了充分的效果。

实施例 47

在以 98:2 的摩尔比混合实施例 44 中制备的锂过渡金属复合氧化物 A 和锂过渡金属复合氧化物 B 的条件下制备阴极活性材料，然后，通过重复类似于实施例 44 的操作制造此实施例的非水电解质二次电池。

实施例 48

在以 96:4 的摩尔比混合实施例 44 中制备的锂过渡金属复合氧化物 A 和锂过渡金属复合氧化物 B 的条件下制备阴极活性材料，然后，通过重复类似于实施例 44 的操作制造此实施例的非水电解质二次电池。

实施例 49

在以 70:30 的摩尔比混合实施例 44 中制备的锂过渡金属复合氧化物 A 和锂过渡金属复合氧化物 B 的条件下制备阴极活性材料，然后，通过重复类似于实施例 44 的操作制造此实施例的非水电解质二次电

池。

(实施例 50)

在以 50:50 的摩尔比混合实施例 44 中制备的锂过渡金属复合氧化物 A 和锂过渡金属复合氧化物 B 的条件下制备阴极活性材料，然后，通过重复类似于实施例 44 的操作制造此实施例的非水电解质二次电池。

实施例 51

在以 40:60 的摩尔比混合实施例 44 中制备的锂过渡金属复合氧化物 A 和锂过渡金属复合氧化物 B 的条件下制备阴极活性材料，然后，通过重复类似于实施例 44 的操作制造此实施例的非水电解质二次电池。

[过放电特性的评估]

以类似于上面的方法，对由此制造的非水电解质二次电池进行过和电测试。表 7 示出评估结果。

[表 7]

		第一锂过渡金属复合氧化物 A 与第二锂过渡金属复合氧化物 B 的混合比(摩尔比) A: B	耐过放电性		容量保持率 (%)
			初始放电容量 (mAh)	过放电后的容量 (mAh)	
实 施 例	47	98:2	1890	1480	78.3
	48	96:4	1890	1750	92.6
	49	70:30	1870	1770	94.7
	50	50:50	1850	1790	96.8
	51	40:60	1710	1660	97.1

从表 7 中概括出的结果的判断，证实了第二锂过渡金属复合氧化物的混合比低于 4% 导致了过放电特性的下降，而此混合比高于 50% 容易引起初始放电容量的降低。还证实，第二锂过渡金属复合氧化物

B 的优选混合比在 4%或更高至 50%或更低的范围内。

正如前面描述的那样，根据本发明，采用含有具有大容量的第一阴极材料和表现出稳定晶体结构的第二阴极材料的混合物的阴极活性材料，实现了这样的非水电解质二次电池：它成功提高初始放电容量、增加了能量密度，并且不仅在室温下、并且在高温环境下都具有优异的充电/放电循环容量保持率。

根据本发明，采用这样的锂复合氧化物，其中，当利用 X-射线吸收精细结构分析 (XAFS) 测量时，在充电/放电过程中镍离子的变化落入预定范围内，由此可以提供阴极活性材料，它可以实现具有大容量的并在高温环境下（在室温至 100℃左右的范围内）的具有大幅度改进特性的锂离子非水电解质二次电池，并且还可以提供利用这种阴极活性材料的锂离子非水电解质二次电池。

此外，根据本发明，包括主要含有锂和钴的第一锂过渡金属复合氧化物和其平均放电电压比上述复合氧化物低 0.05V 或更多的第二锂过渡金属复合氧化物，这样可以提供阴极活性材料，它可以实现具有大容量和优异的耐过放电性的锂离子非水电解质二次电池，并且还可以提供利用这种阴极活性材料的锂离子非水电解质二次电池。

图1

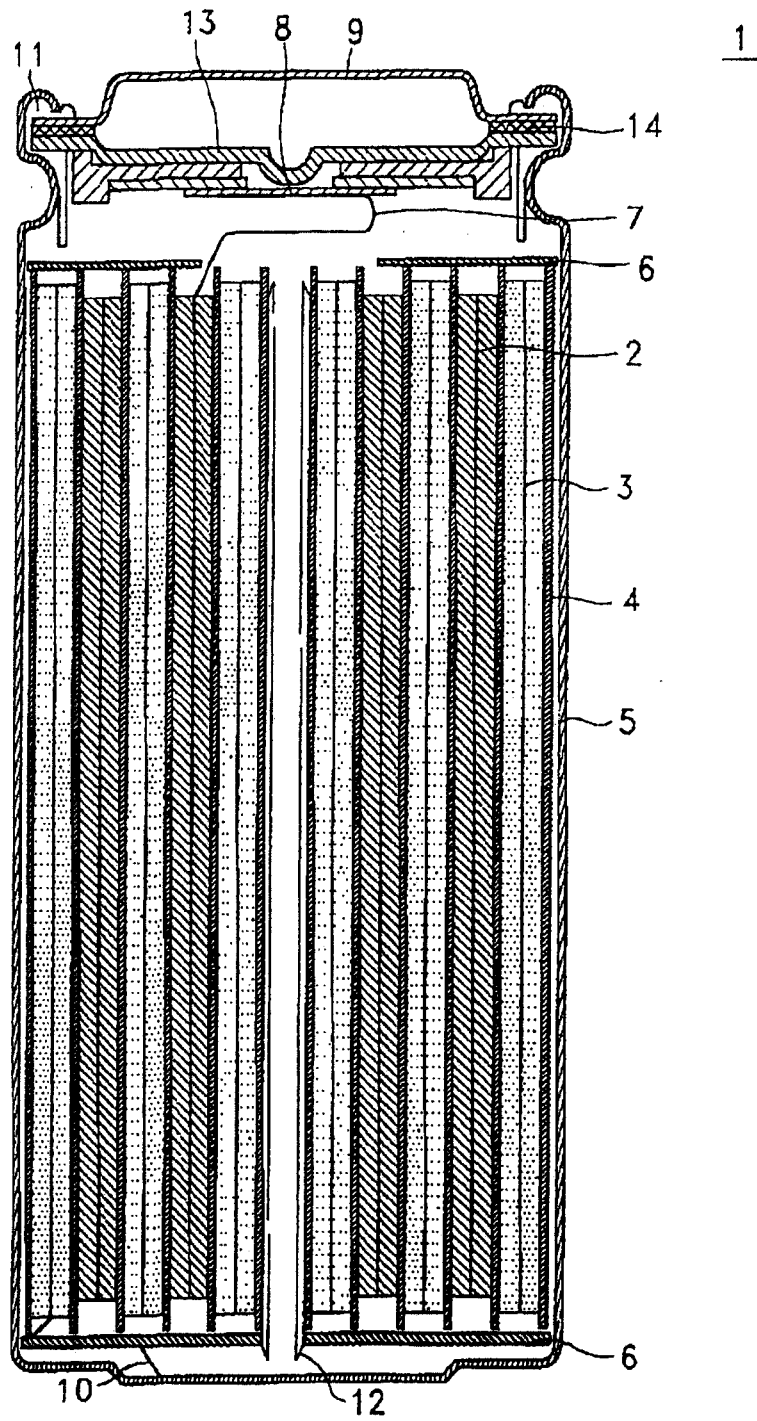


图2

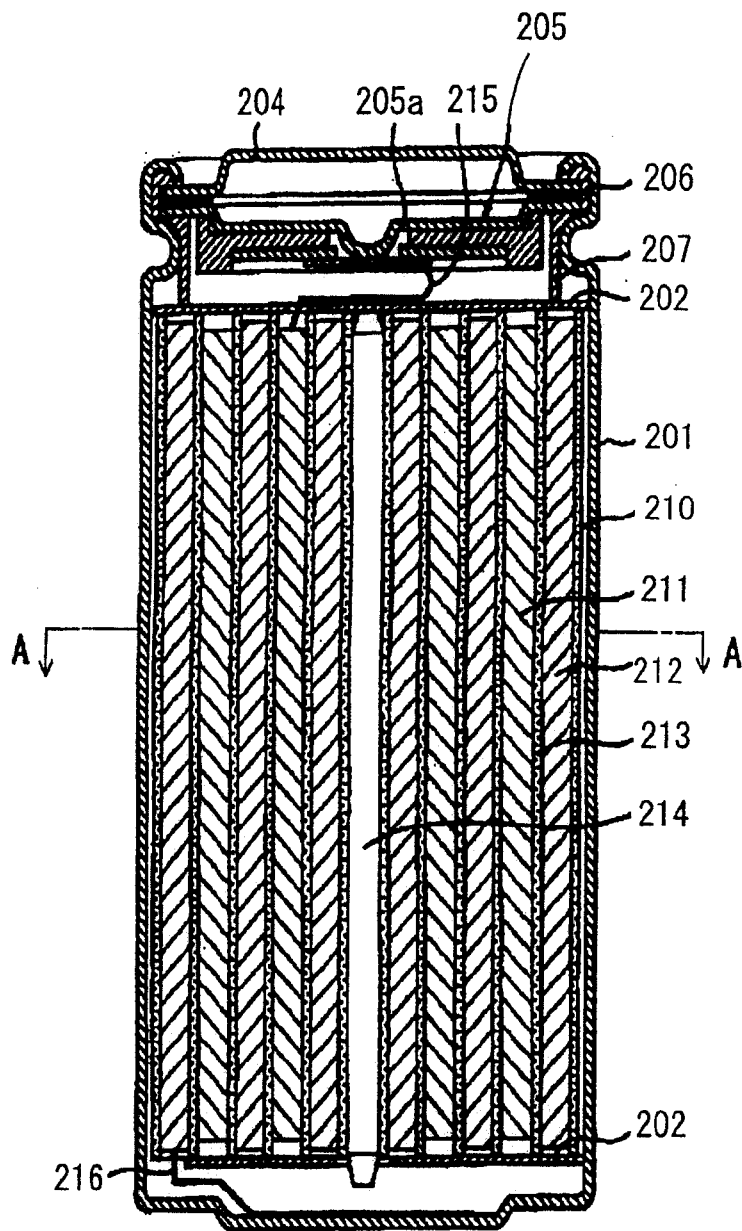


图 3

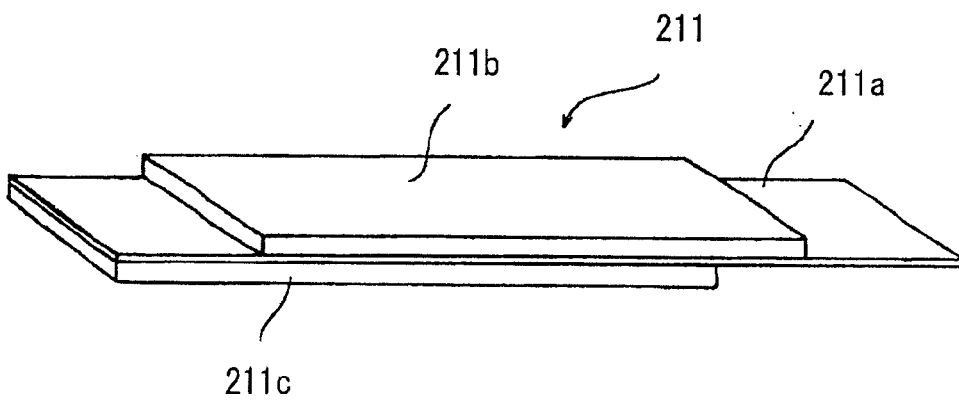


图4

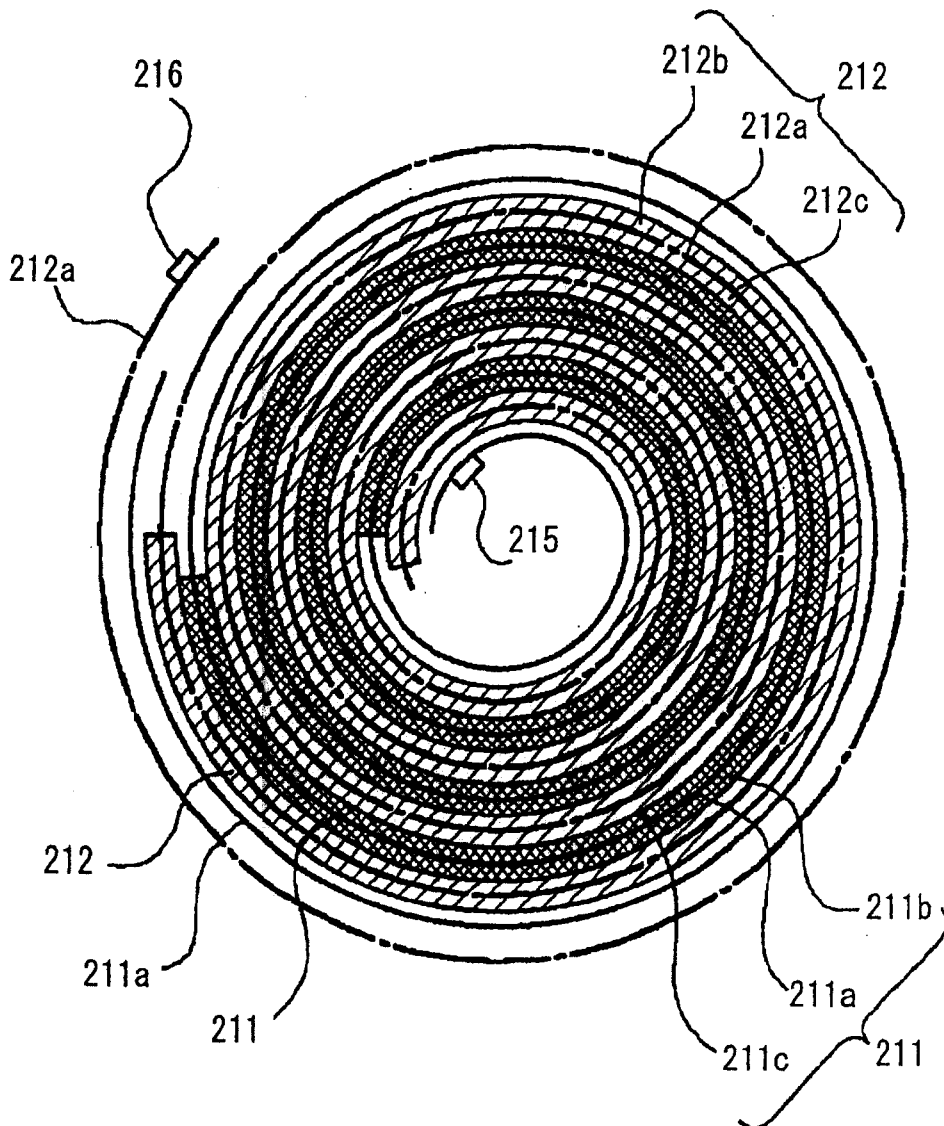


图5

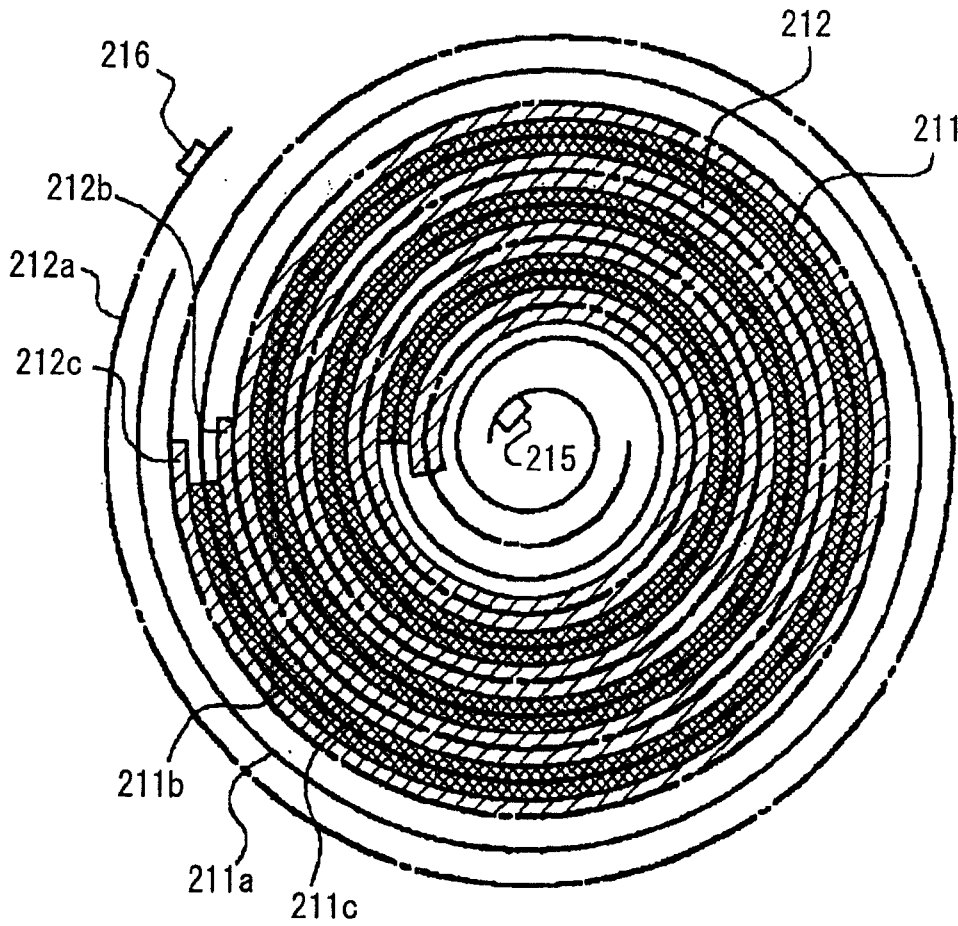


图6

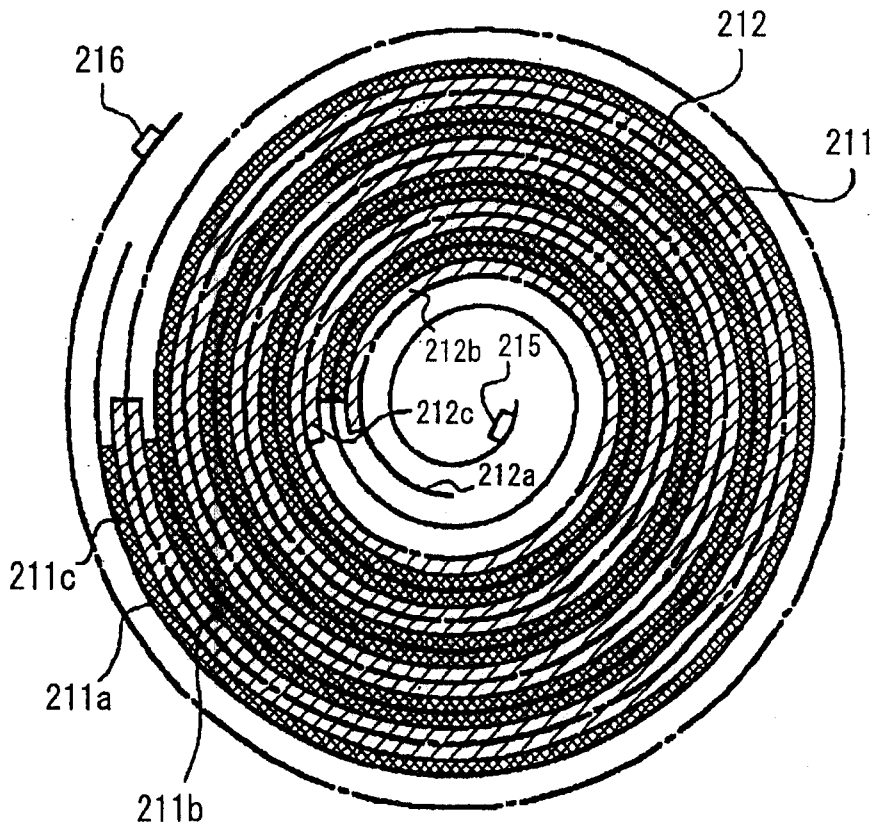


图7

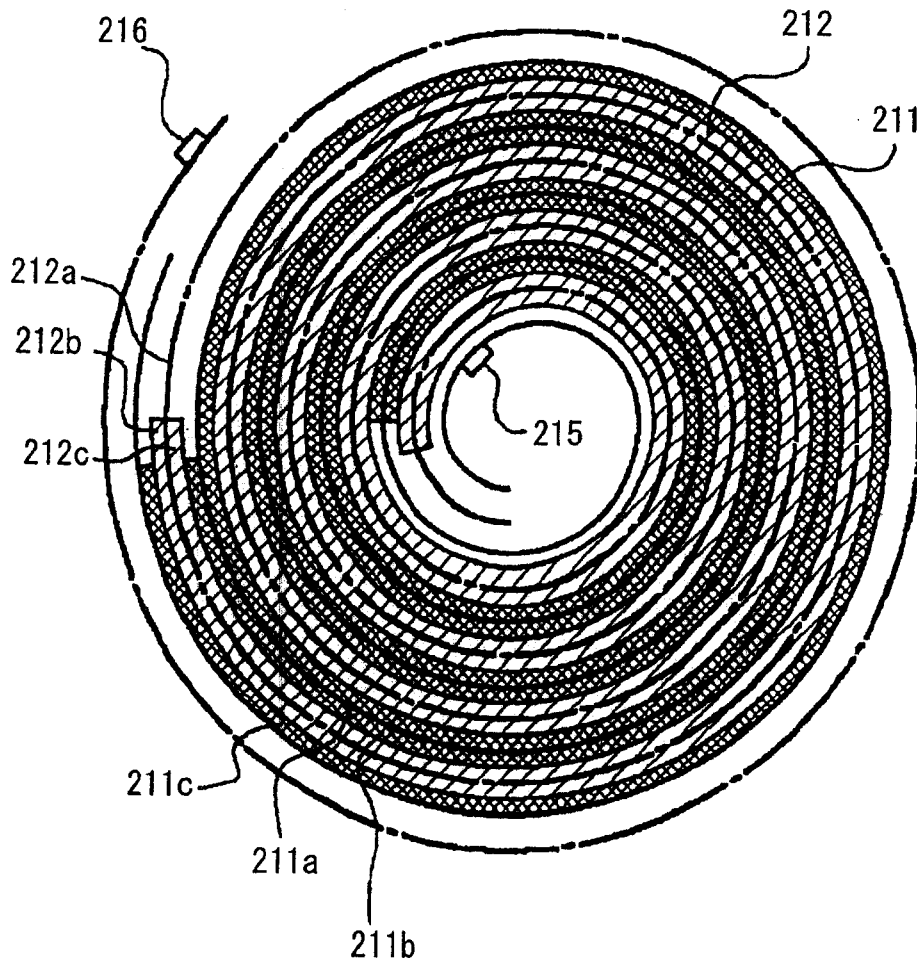


图8

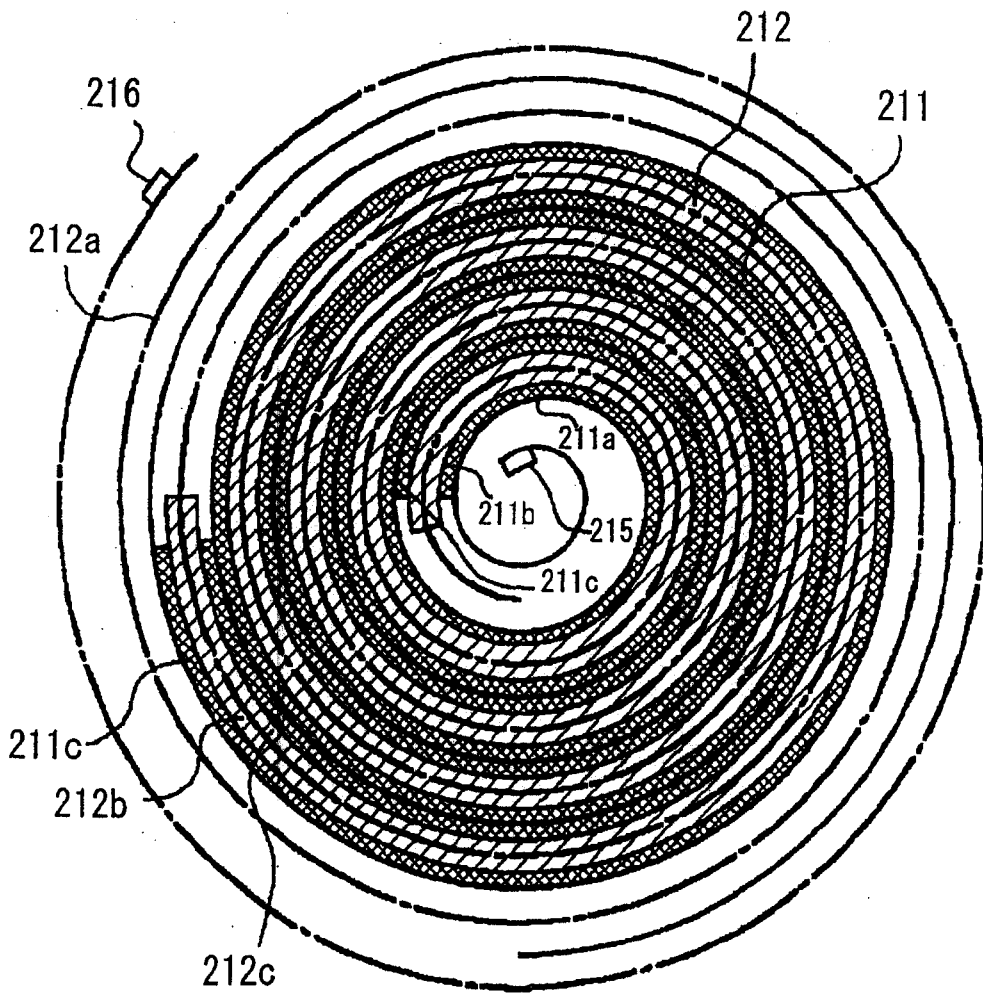
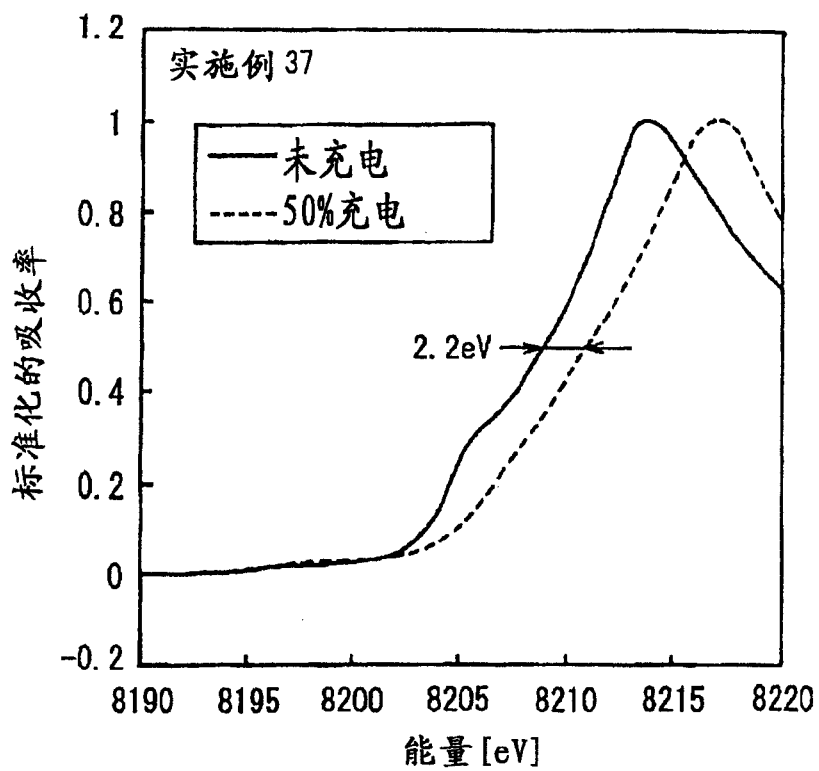
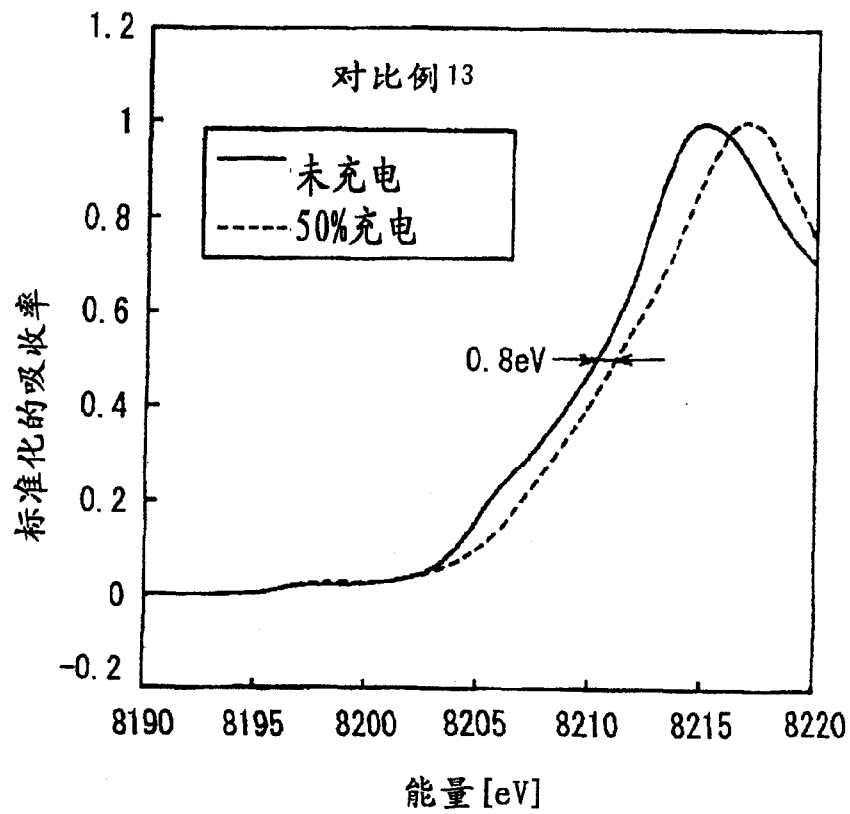


图9



*XAFS中Ni-K壳层吸收光谱

图10



*XAFS中Ni-K壳层吸收光谱

图 11

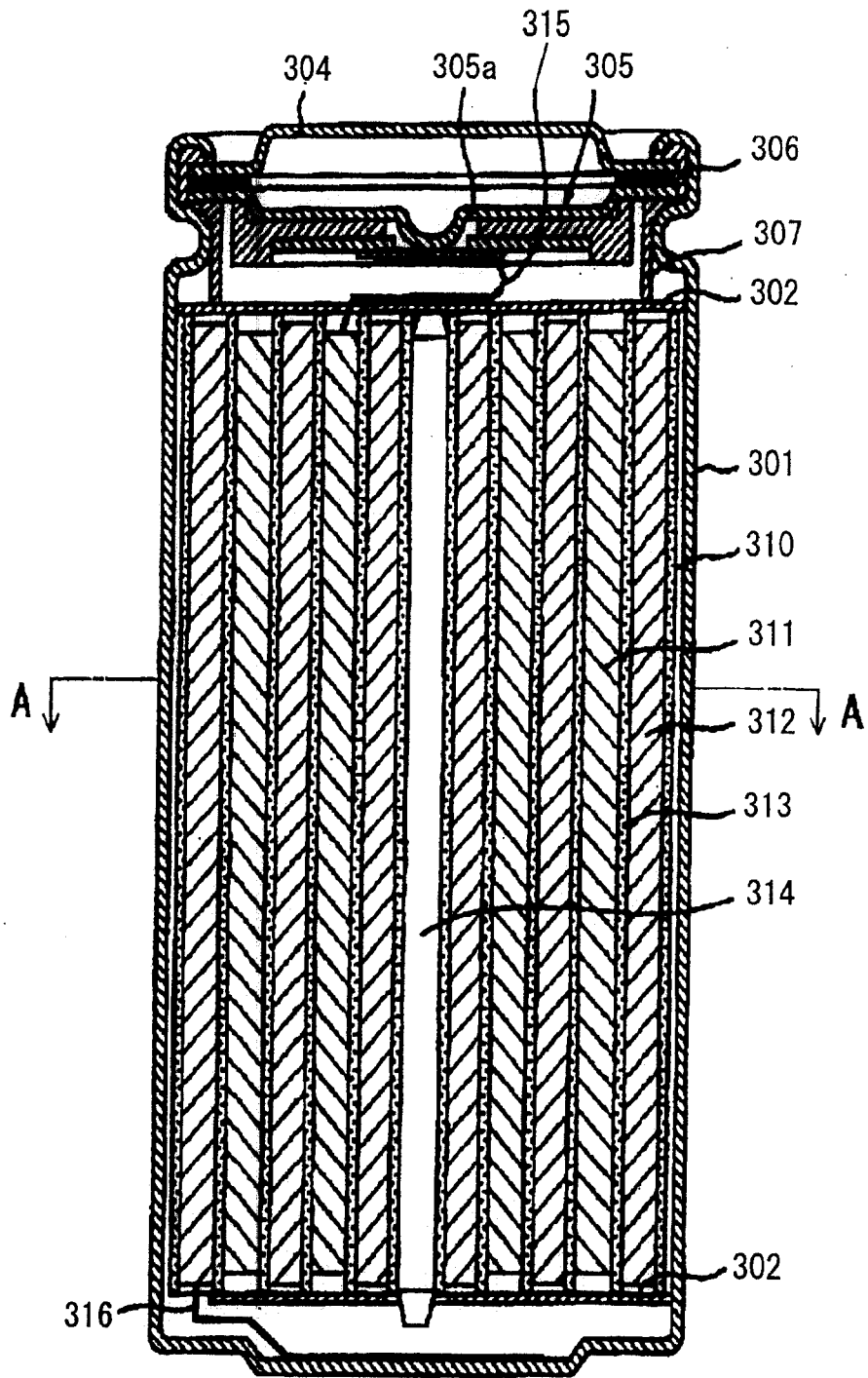


图12

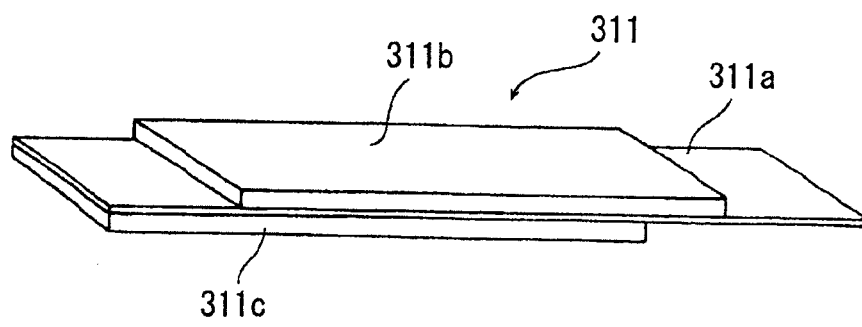


图13

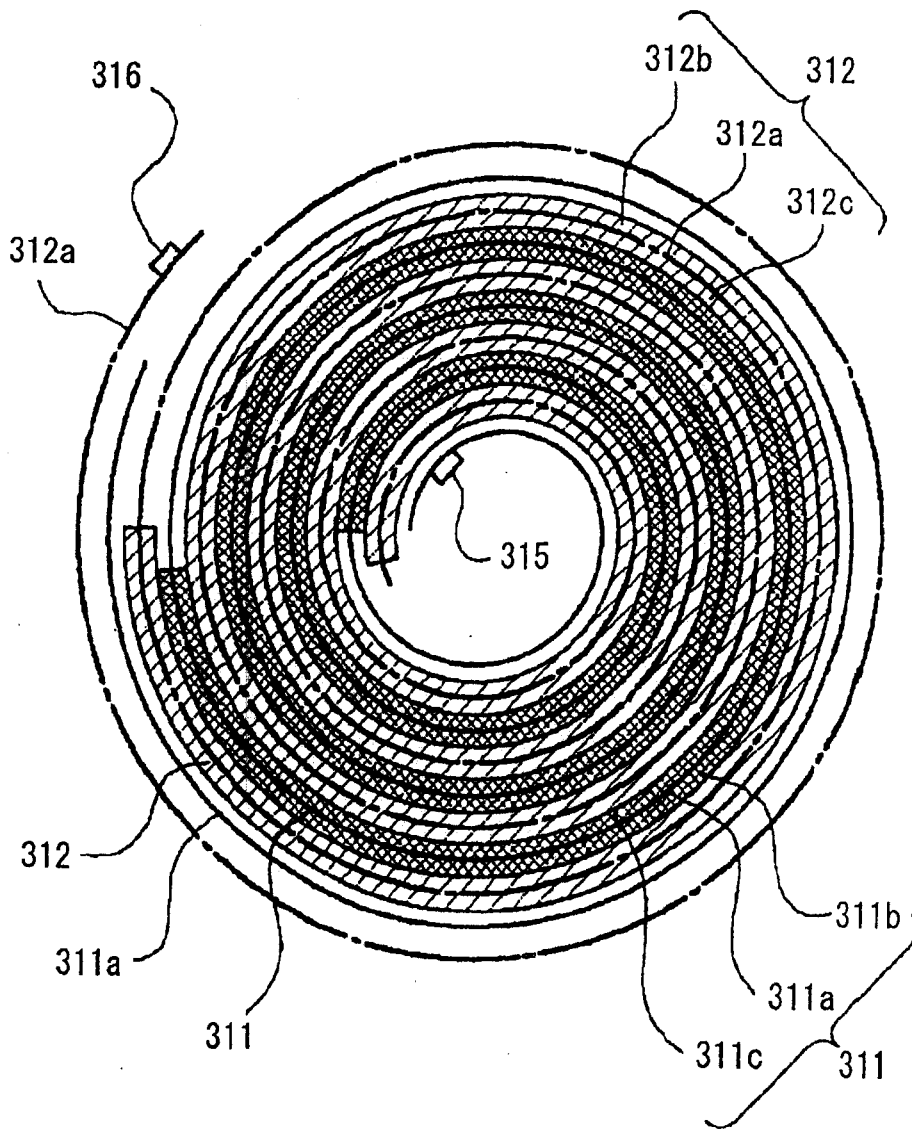


图14

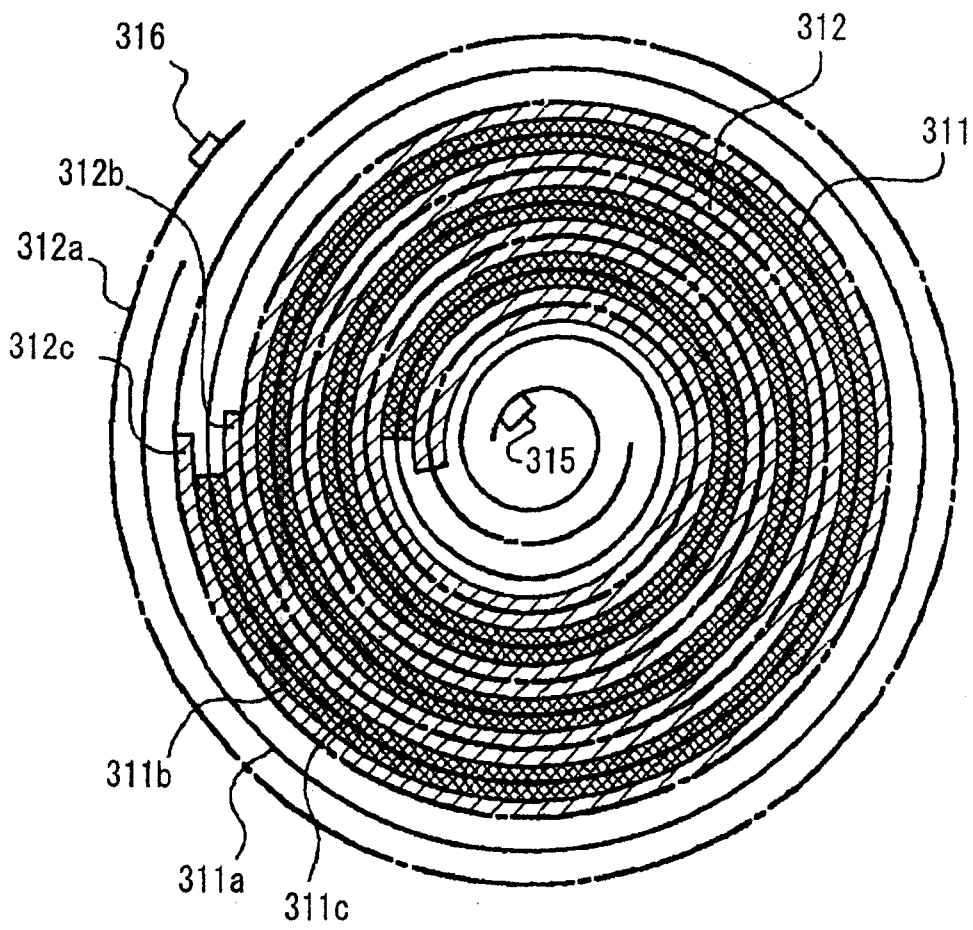


图15

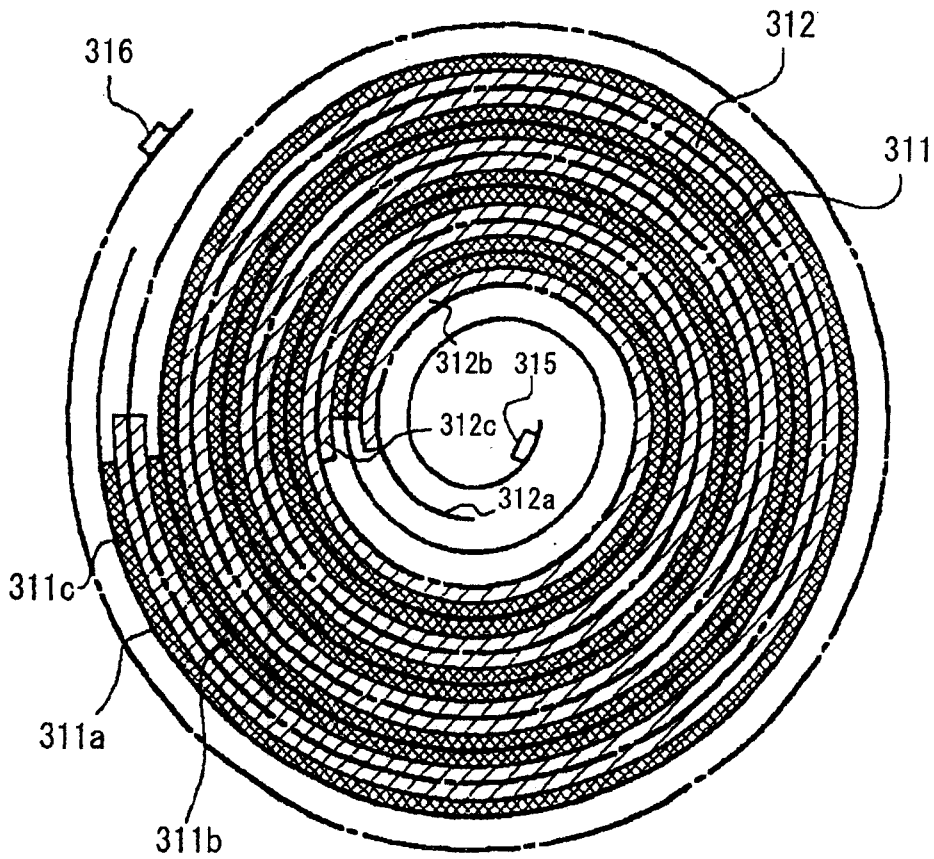


图16

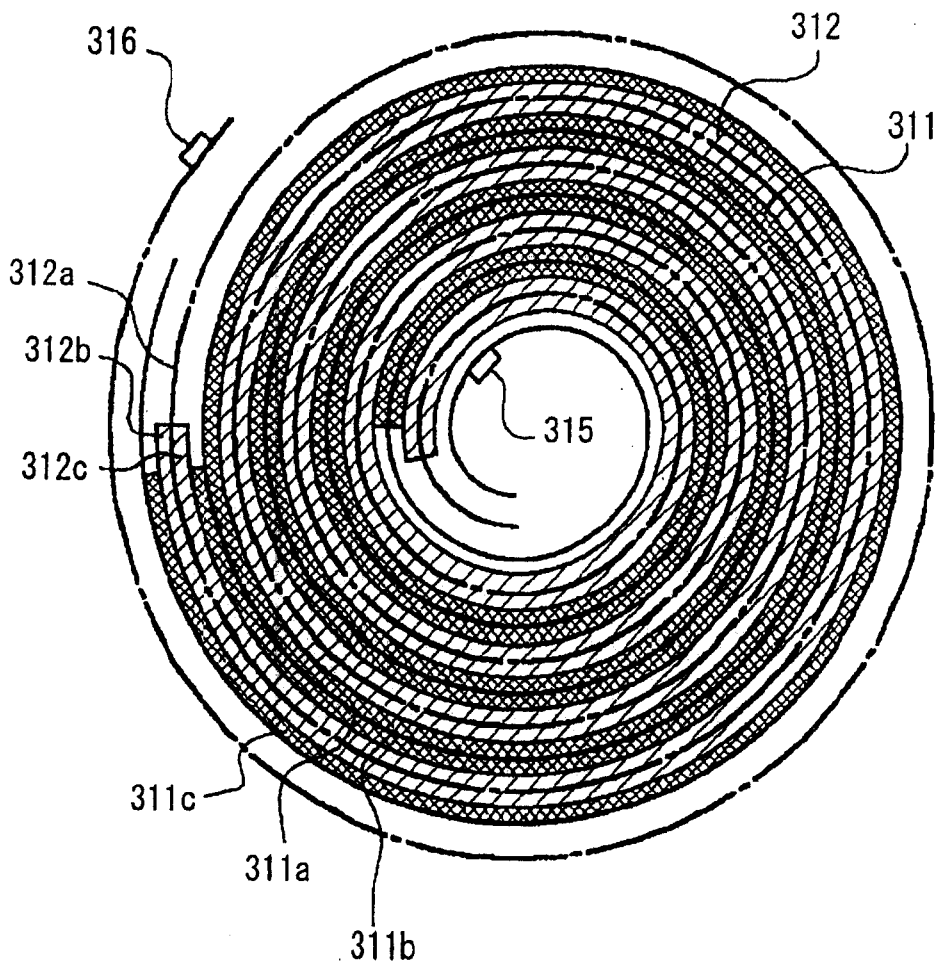


图17

