

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利申请公开说明书

H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/58 (2006.01)
H01M 10/40 (2006.01)
H01M 10/44 (2006.01)

[21] 申请号 200480011814.X

[43] 公开日 2006年2月15日

[11] 公开号 CN 1735985A

[22] 申请日 2004.5.11

[21] 申请号 200480011814.X

[30] 优先权

[32] 2003.5.16 [33] JP [31] 138849/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/006620 2004.5.11

[87] 国际公布 WO2004/102701 日 2004.11.25

[85] 进入国家阶段日期 2005.11.1

[71] 申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 渡边庄一郎 永山雅敏 仓中聪

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 于辉

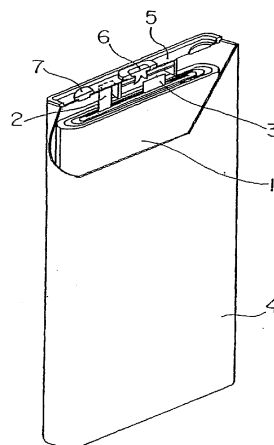
权利要求书 3 页 说明书 23 页 附图 1 页

[54] 发明名称

非水电解质二次电池及其充电和放电系统

[57] 摘要

一种非水电解质二次电池，它包括：包括正极材料混合物层的正极；包括负极材料混合物层的负极；设置于正极和负极之间的隔板或锂离子导电多孔膜；和锂离子导电非水电解质。所述正极材料混合物层含有包括锂过渡金属复合氧化物的正极活性材料，并且所述锂过渡金属复合氧化物包含锂、过渡金属和不同于所述过渡金属的金属。所述负极材料混合物层含有包括碳材料的负极活性材料。在正极材料混合物层和负极材料混合物层彼此相对的区域中，比例 $R: W_p/W_n$ 是 1.3 - 2.2，其中 W_p 是单位相对面积的正极材料混合物层中所含的正极活性材料的重量， W_n 是单位相对面积的负极材料混合物层中所含的负极活性材料的重量。在正常操作时，将最终充电电压调整至 4.25 - 4.5V。



1、一种非水电解质二次电池，包括：

包括正极基片和在上述正极基片上的正极材料混合物层的正极；

包括负极基片和在上述负极基片上的负极材料混合物层的负极；

设置于上述正极和上述负极之间的隔板或锂离子导电多孔薄膜；

和

锂离子导电非水电解质，

其中所述正极材料混合物层含有包括锂过渡金属复合氧化物的正极活性材料，所述锂过渡金属复合氧化物含有锂、过渡金属和不同于所述过渡金属的金属，

所述负极材料混合物层含有包括可以吸附和解吸锂的碳材料的负极活性材料，

在正常操作时将所述非水电解质二次电池的最终充电电压调整至 4.25-4.5 V，和

在上述正极材料混合物层和上述负极材料混合物层彼此相对的区域中，比例 $R:W_p/W_n$ 是 1.3-2.2，所述 W_p 是单位相对面积的所述正极材料混合物层中所含的正极活性材料的重量，所述 W_n 是单位相对面积的所述负极材料混合物层中所含的负极活性材料的重量。

2、如权利要求 1 所述的非水电解质二次电池，

其中所述锂过渡金属复合氧化物由通式(1): $Li_xCo_{1-y}M_yO_2$ 代表，

所述通式(1)满足 $1.0 \leq x \leq 1.03$ 和 $0.005 \leq y \leq 0.15$ ，

所述通式(1)中的元素 M 是选自 Mg、Al、Ti、Sr、Mn、Ni 和 Ca 中的至少一种，和

所述比例 R 是 1.5-2.2。

3、如权利要求 1 所述的非水电解质二次电池，

其中所述锂过渡金属复合氧化物由通式(2): $Li_xNi_yMn_zM_{1-y-z}O_2$ 代

表,

所述通式(2)满足 $1.0 \leq x \leq 1.03$ 、 $0.3 \leq y \leq 0.5$ 和 $0.3 \leq z \leq 0.5$, 并且 $0.9 \leq y/z \leq 1.1$,

所述通式(2)中的元素 M 是选自 Co、Mg、Al、Ti、Sr 和 Ca 中的至少一种, 和

所述比例 R 是 1.3-2.0。

4、如权利要求 1 所述的非水电解质二次电池,

其中所述锂过渡金属复合氧化物包括复合氧化物 A 和复合氧化物 B,

所述复合氧化物 A 由通式(1): $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 代表,

所述通式(1)满足 $1.0 \leq x \leq 1.03$ 和 $0.005 \leq y \leq 0.15$,

所述通式(1)中的元素 M 是选自 Mg、Al、Ti、Sr、Mn、Ni 和 Ca 中的至少一种,

所述复合氧化物 B 由通式(2): $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-y-z}\text{O}_2$ 代表,

所述通式(2)满足 $1.0 \leq x \leq 1.03$ 、 $0.3 \leq y \leq 0.5$ 和 $0.3 \leq z \leq 0.5$, 并且 $0.9 \leq y/z \leq 1.1$,

所述通式(2)中的元素 M 是选自 Co、Mg、Al、Ti、Sr 和 Ca 中的至少一种, 和

所述比例 R 是 1.3-2.2。

5、如权利要求 4 所述的非水电解质二次电池, 其中所述复合氧化物 A 与所述复合氧化物 B 之间的重量比是 9:1-1:9。

6、如权利要求 1 所述的非水电解质二次电池,

其中所述正极材料混合物层含有通式(3): MO_x 代表的金属氧化物,

所述通式(3)满足 $0.4 \leq x \leq 2.0$, 和

所述通式(3)中的元素 M 是选自 Li、Co、Mg、Al、Ti、Sr、Mn、Ni 和 Ca 中的至少一种。

7、一种非水电解质二次电池的充电和放电系统，包括如权利要求 1 所述的非水电解质二次电池和所述非水电解质二次电池的充电器，其中所述充电器经过如下调整，当所述非水电解质二次电池的电压达到 4.25-4.5 V 时它停止充电。

非水电解质二次电池及其充电和放电系统

技术领域

本发明涉及一种利用锂离子的非水电解质二次电池，特别是涉及一种在高电压下操作的非水电解质二次电池。

背景技术

最近，用作移动通信设备和可携带电子设备的主电源的非水电解质二次电池具有高的电动势和高的能量密度。非水电解质二次电池的正极通常包括锂过渡金属复合氧化物作为正极活性材料。在锂过渡金属复合氧化物中，优选氧化钴锂(LiCoO₂)、氧化镍锂(LiNiO₂)等。这些锂过渡金属复合氧化物相对锂具有 4 V 或更大的电势。

在为利用锂离子的非水电解质二次电池(锂离子二次电池)的情况下，如果升高电池的最终充电电压，那么容量成比例地增加。因此，检测到非水电解质二次电池的操作电压升高。

例如，在包括含锰尖晶石氧化锂作为正极活性材料的非水电解质二次电池中，已提出将上限充电电压调整至 4.0 V-4.5 V 的范围内。即使在高电势下尖晶石氧化锂也是稳定的(参见日本特开专利公报号 2001-307781)。

包括氧化钴锂作为正极活性材料的主要的非水电解质二次电池具有高的容量和优异的特性例如循环特性和保存特性。然而，如果这些非水电解质二次电池重复充电至高电压并放电时，它们的容量和活性材料的热稳定性降低。因此，在正常操作时最终常规的充电电压最大是 4.2 V，并且即使允许控制电路误差，它最大也小于 4.25 V。如果在 4.25 V 或更大的电压下操作非水电解质二次电池，那么它们的

安全性可能特别受到损害。

即使在将最终充电电压调整至 4.2 V 的情况下，例如如果电池意外地被过度充电，那么电池电压增加至大于该值。在这种情况下，也希望正极活性材料保持其稳定的晶体结构。因此，已提出以固溶体的形式将特定元素加入于构成正极活性材料的复合氧化物中的工艺(参见日本特开专利公报号 2002-203553)。

而且，还提出了使用特定的两种复合氧化物的混合物作为正极活性材料，以便提高电池在过度充电时的热稳定性(参见日本特开专利公报号 2002-319398)。

发明内容

在使用在高电压下稳定的正极活性材料并在正常操作下将非水电解质二次电池的最终充电电压调整至 4.25 V 或更高的情况下，正极的利用率提高并且电池容量增加。然而，这样引起正极的利用率和负极上的载荷之间关系的改变。因此，如果原样利用最终充电电压调整至 4.2 V 的常规电池设计，那么正极和负极之间的容量平衡被破坏，因此带来问题。

因此本发明的目的是提供一种高容量非水电解质二次电池，即使在正常操作下将最终充电电压调整至 4.25 V 或更高也能正常操作。即，本发明打算提供一种非水电解质二次电池，即使在正常操作下将最终充电电压调整至 4.25 V 或更高，它也能够保证安全性、充电/放电循环特性、耐热性、保存特性等。

为了保持正极和负极之间的容量平衡同时增加电池的容量，降低正极活性材料的重量并增加负极活性材料的重量同时在正常操作下将最终充电电压调整至 4.25 V 或更高是有效的。然而，应注意到，活性材料对充电和放电的贡献程度随电极位置而改变。因此，也需要考虑正极活性材料和负极活性材料之间的位置关系。

鉴于上面的情况完成了本发明,并且本发明涉及一种非水电解质二次电池,它包括:包括正极基片和在上述正极基片上的正极材料混合物层的正极;包括负极基片和在上述负极基片上的负极材料混合物层的负极;设置于正极和负极之间的隔板或锂离子导电多孔膜;和锂离子导电非水电解质。该正极材料混合物层含有包括锂过渡金属复合氧化物的正极活性材料,并且该锂过渡金属复合氧化物含有锂、过渡金属和不同于所述过渡金属的金属。该负极材料混合物层含有包括可以吸附和解吸锂的碳材料的负极活性材料。在正常操作时将非水电解质二次电池的最终充电电压调整至 4.25-4.5 V。在正极材料混合物层和负极材料混合物层彼此相对的区域中,比例 $R:W_p/W_n$ 是 1.3-2.2,其中 W_p 是单位相对面积的正极材料混合物层中所含的正极活性材料的重量, W_n 是单位相对面积的负极材料混合物层中所含的负极活性材料的重量。

当锂过渡金属复合氧化物由通式(1): $Li_xCo_{1-y}M_yO_2$ 代表时,其中通式(1)满足 $1.0 \leq x \leq 1.03$ 和 $0.005 \leq y \leq 0.15$ 并且通式(1)中的元素 M 是选自 Mg、Al、Ti、Sr、Mn、Ni 和 Ca 中的至少一种,优选比例 R 是 1.5-2.2。

当锂过渡金属复合氧化物由通式(2): $Li_xNi_yMn_zM_{1-y-z}O_2$ 代表时,其中通式(2)满足 $1.0 \leq x \leq 1.03$ 、 $0.3 \leq y \leq 0.5$ 和 $0.3 \leq z \leq 0.5$ 并且 $0.9 \leq y/z \leq 1.1$ 而且通式(2)中的元素 M 是选自 Co、Mg、Al、Ti、Sr 和 Ca 中的至少一种,优选比例 R 是 1.3-2.0。

当锂过渡金属复合氧化物包括复合氧化物 A 和复合氧化物 B 时,复合氧化物 A 由通式(1): $Li_xCo_{1-y}M_yO_2$ 代表,其中通式(1)满足 $1.0 \leq x \leq 1.03$ 和 $0.005 \leq y \leq 0.15$ 并且通式(1)中的元素 M 是选自 Mg、Al、Ti、Sr、Mn、Ni 和 Ca 中的至少一种,而且复合氧化物 B 由通式(2): $Li_xNi_yMn_zM_{1-y-z}O_2$ 代表,其中通式(2)满足 $1.0 \leq x \leq 1.03$ 、 $0.3 \leq y \leq 0.5$ 和 $0.3 \leq z \leq 0.5$ 并且 $0.9 \leq y/z \leq 1.1$ 而且通式(2)中的元素 M 是选自 Co、Mg、Al、Ti、Sr 和 Ca 中的至少一种,优选比例 R 是 1.3-2.2。

当锂过渡金属复合氧化物包括复合氧化物 A 和复合氧化物 B 时, 优选复合氧化物 A 与复合氧化物 B 之间的重量比是 9:1-1:9。

在本发明的非水电解质二次电池中, 正极材料混合物层除了含有正极活性材料之外, 还可以含有通式(3): MO_x 代表的金属氧化物。优选通式(3)满足 $0.4 \leq x \leq 2.0$ 并且通式(3)中的元素 M 是选自 Li、Co、Mg、Al、Ti、Sr、Mn、Ni 和 Ca 中的至少一种。

本发明还涉及一种非水电解质二次电池的充电和放电系统, 其包括上述的非水电解质二次电池及其充电器。该充电器经过如下调整, 当非水电解质二次电池的电压达到 4.25-4.5 V 时它停止充电。

附图简述

图 1 是本发明的例证非水电解质二次电池的部分剖开透视图。

具体实施方式

本发明涉及一种非水电解质二次电池, 在正常操作下将其最终充电电压调整至 4.25-4.5 V。本发明的非水电解质二次电池保持足够的安全性并且即使在正常操作下在将最终充电电压调整至例如 4.30 V 或更高、4.35 V 或更高、4.40 V 或更高、或者 4.45 V 或更高下使用时也能正常操作。

因此, 在包括本发明的非水电解质二次电池及其充电器的充电和放电系统中, 当非水电解质二次电池的电压达到 4.25-4.5 V 时, 停止充电。这种系统优选作为诸如便携式电话和个人电脑等设备的电源系统。

正如本文所用的, 正常操作是指非水电解质二次电池正常操作的状态、或者是该电池生产者推荐的操作状态。

另外, 最终充电电压是指电池的恒流充电停止时的参考电压, 并且当正被充电的电池的电压达到该参考电压时, 电池的恒流充电停

止。之后，通常，在该参考电压下进行恒流充电。最终充电电压根据非水电解质二次电池的设计预先确定。

在正常操作下的最终充电电压通常是非水电解质二次电池正常操作的优选电压，或者是在推荐电池电压范围内的上限电压。

本发明的非水电解质二次电池包括：包括正极基片和在上述正极基片上的正极材料混合物层；包括负极基片和在上述负极基片上的负极材料混合物层；设置于正极和负极之间的隔板或锂离子导电多孔膜；和锂离子导电非水电解质。

正极基片和负极基片可以由任何常规已知的材料制成，没有任何特别的限制。

正极材料混合物层和负极材料混合物层除了含有正极活性材料和负极活性材料之外，还可以没有任何特别限制地含有常规已知的电极材料。例证的电极材料例如包括导电剂和粘合剂。

本发明的正极材料混合物层含有包括锂过渡金属复合氧化物的正极活性材料。另外，本发明的负极材料混合物层含有包括可以吸附和解吸锂的碳材料的负极活性材料。

在正极材料混合物层和负极材料混合物层彼此相对的区域中，比例 $R:W_p/W_n$ 是 1.3-2.2，其中 W_p 是单位相对面积的正极材料混合物层中所含的正极活性材料的重量， W_n 是单位相对面积的负极材料混合物层中所含的负极活性材料的重量。

形成正极活性材料的锂过渡金属复合氧化物含有锂、作为主要成分的过渡金属，以及少量的不同于上述过渡金属的金属。加入该不同的金属强化了锂过渡金属复合氧化物的晶体结构的稳定性。结果，即使在正常操作下在最终充电电压调整至高电压时也能获得正常操作的非水电解质二次电池。

作为主要成分的过渡金属优选是选自 Co、Mn 和 Ni 中的至少一种。当作为主要成分的过渡金属由 M^1 代表并且少量的不同金属由

M^2 代表时, 形成正极活性材料的锂过渡金属复合氧化物例如可以由式: $Li_x M^{1-y} M^2_y O_2$ ($1.0 \leq x \leq 1.03$, $0.005 \leq y \leq 0.15$) 表示。在包括作为正极活性材料的锂过渡金属复合氧化物(例如, $LiCoO_2$) 不含不同的金属的非水电解质二次电池中, 当电池电压是约 4.2 V-4.45 V 时, 复合氧化物的相由六方晶系变为单斜晶系。当电池电压是约 4.2 V 时, 正极的电势相对金属 Li 是约 4.25 V。如果电池再充电, 复合氧化物的相变成六方晶系, 并且如果电池电压达到约 4.6 V 时, 再次呈现单斜晶系。当整个晶体变形时呈现单斜晶体结构。在这种变形的单斜复合氧化物中, 起保持晶体结构主要作用的氧离子与周围金属离子之间的键合弱。因此, 复合氧化物的耐热性显著降低。

下面描述形成正极活性材料的锂过渡金属复合氧化物的具体实例。

在本发明中, 可以优选使用通式(1): $Li_x Co_{1-y} M_y O_2$ 代表的锂过渡金属复合氧化物(本文后面称之为复合氧化物 A) 作为正极活性材料。通式(1)满足 $1.0 \leq x \leq 1.03$ 和 $0.005 \leq y \leq 0.15$ 。

尽管值 x 随电池充电和放电而改变, 但是作为正极原料的复合氧化物 A(即, 合成之后由通式(1)代表的锂过渡金属复合氧化物) 满足 $1.0 \leq x \leq 1.03$ 。

当通式(1)满足 $1.0 \leq x \leq 1.03$ 时, 在合成复合氧化物 A 时这种复合氧化物 A 的原料的烘焙可以有益地在高温下进行。特别是, 由于复合氧化物 A 中锂不足的发生得到抑制, 因此复合氧化物 A 的结构稳定性得到强化。

如果 x 超过 1.03, 那么锂过量, 并且复合氧化物 A 成为相当强的碱。结果, 正极制备中复合氧化物 A 的稳定性可能受损, 或者例如由 Al 制成的正极基片可能受到腐蚀。如果 x 是 1.0 或更大, 那么可以获得抑制锂不足发生的效果, 但是为了进一步强化复合氧化物 A 的结构稳定性, 特别优选 x 是 1.01 或更大。另一方面, 如果 x 小于

1.0, 那么锂变得不足, 这样复合氧化物 A 不能获得高的性能以作为正极活性材料。即, 复合氧化物 A 中含有的副产物如 Co_3O_4 的含量变高, 由此因电池内的副产物导致气体溢出、容量降低, 等等。

在通式(1)中, 元素 M 是选自 Mg、Al、Ti、Sr、Mn、Ni 和 Ca 中的至少一种。元素 M 有利于稳定复合氧化物 A 的晶体结构, 在 Mg、Al、Ti、Sr、Mn、Ni 和 Ca 中, 特别优选使用选自 Mg、Al 和 Mn 中的至少一种。为了使元素 M 产生稳定晶体结构的效果, 至少需要满足 $0.005 \leq y$ 。然而, 当 $0.15 < y$ 时, 产生正极活性材料的容量降低的问题。

在复合氧化物 A 中, 可以特别优选使用通式 (1'): $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y-z}\text{Mg}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 代表的锂过渡金属复合氧化物(本文后面称之为复合氧化物 A')。通式 (1') 满足 $1.0 \leq x \leq 1.03$ 、 $0.005 \leq y+z \leq 0.15$ 和 $0.001 \leq z \leq 0.05$ 。

例如, 当正极电势相对锂金属是 4.8 V 时, 复合氧化物 A' 的热稳定性与正极电势相对锂金属是 4.2 V 时的几乎相同。

尽管可以获得这种热稳定性的原因目前还不清楚, 但是认为与以下相关。

首先, 用优选量的 Mg 替换 Co 增加了复合氧化物 A' 的晶体结构的稳定性, 即使在因充电消耗大量 Li 的状态下。结果, 即使在高温下, 从复合氧化物 A' 中氧的去除等得到抑制。

另外, 由于复合氧化物 A' 具有高的电子电导率, 因此认为它在正极中也起导电剂的作用。该导电剂有利于在正极中形成均匀的电势分布。一旦在正极中形成均匀的电势分布, 认为在局部具有比在周围电势高的 Co 的量相对降低, 这样热稳定性的降低得到抑制。

在通式(1')中, 如果 x 超过 1.03, 那么锂过量, 并且这种复合氧化物 A' 成为相当强的碱。结果, 正极制备中复合氧化物 A' 的稳定性可能受损, 或者例如由 Al 制成的正极基片可能受到腐蚀。另外, 如

果 x 小于 1.0, 那么锂变得不足, 这样复合氧化物 A' 不能获得高的性能以作为正极活性材料。即, 复合氧化物 A' 中含有的副产物, 例如 Co_3O_4 , 的含量变高, 由此因电池内的副产物导致气体溢出、容量降低, 等等。在通式(1')中, 如果 $y+z$ 小于 0.005, 元素 M 不产生稳定晶体结构的效果。如果 $y+z$ 大于 0.15, 正极活性材料的容量降低成为一个问题。

另一方面, 尽管该原因目前还不清楚, 但是 Al 具有进一步强化 Mg 的提高复合氧化物 A' 的结构稳定性和耐热性的功能的效果。如果 z 为 0.001 或更大就可以获得该效果。然而, Al 替代 Co 的量必需小, 并且如果 z 超过 0.05, 那么正极的容量可能显著降低。

接下来, 在本发明中, 可以优选使用通式(2): $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-y-z}\text{O}_2$ 代表的锂过渡金属复合氧化物(本文后面称之为复合氧化物 B)作为正极活性材料。通式(2)满足 $1.0 \leq x \leq 1.03$ 、 $0.3 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.3 \leq z \leq 0.5$ 和 $0.9 \leq y/z \leq 1.1$ 。

尽管值 x 随电池充电和放电而改变, 但是作为正极原料的复合氧化物 B(即, 合成之后由通式(2)代表的锂过渡金属复合氧化物)满足 $1.0 \leq x \leq 1.03$ 。

当通式(2)满足 $1.0 \leq x \leq 1.03$ 时, 在合成复合氧化物 B 时这种复合氧化物 B 的原料的烘焙可以有益地在高温下进行。特别是, 由于复合氧化物 B 中锂不足的发生得到抑制, 因此复合氧化物 B 的结构稳定性得到强化。

在通式(2)中, 如果 x 超过 1.03, 那么锂过量, 并且这种复合氧化物 B 成为相当强的碱。结果, 正极制备中复合氧化物 B 的稳定性可能受损, 或者例如由 Al 制成的正极基片可能受到腐蚀。如果 x 是 1.0 或更大, 那么可以获得抑制锂不足发生的效果, 但是为了进一步强化复合氧化物 B 的结构稳定性, 特别优选 x 是 1.01 或更大。另一方面, 如果 x 小于 1.0, 那么锂变得不足, 这样复合氧化物 B 不能获

得高的性能以作为正极活性材料。即，复合氧化物 B 中含有的副产物，例如 Co_3O_4 ，的含量变高，由此因电池内的副产物导致气体溢出、容量降低，等等。

仅当通式(2)中代表 Ni 含量的 y 和代表 Mn 含量的 z 满足 $0.3 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.3 \leq z \leq 0.5$ 和 $0.9 \leq y/z \leq 1.1$ 时，复合氧化物 B 的晶体结构属于六方晶系。该范围是在 X 射线分析等中呈现单一行为的单一范围。

在通式(2)中，元素 M 是选自 Co、Mg、Al、Ti、Sr 和 Ca 中的至少一种。元素 M 有利于稳定复合氧化物 B 的晶体结构。加入元素 M 增加了具有高电势的复合氧化物 B 的稳定性，但是 x 、 y 和 z 必需满足上面的范围。

也可以优选将复合氧化物 A 和复合氧化物 B 的混合物用作正极活性材料。这是由于复合氧化物 A 和复合氧化物 B 彼此不干扰。

在该混合物中，复合氧化物 A 与复合氧化物 B 之间的重量比优选是 9:1-1:9。如果该重量比在该范围内，那么复合氧化物 A 的电子电导率和复合氧化物 B 的高容量产生互补效果。

接下来，在本发明的非水电解质二次电池中，在正极材料混合物层和负极材料混合物层彼此相对的区域中，将比例 $R:W_p/W_n$ 调整至 1.3-2.2，其中 W_p 是单位相对面积的正极材料混合物层中所含的正极活性材料的重量， W_n 是单位相对面积的负极材料混合物层中所含的负极活性材料的重量。

如下是将比例 R 调整至上面范围的理由。在本发明的非水电解质二次电池中，正极具有大的载荷。因此，在正极材料混合物层和负极材料混合物层彼此相对的区域中，为了控制正极和负极之间的容量平衡，相对常规重量，必需降低正极活性材料的重量。

比例 R 也可以以容量比定义。然而，在实际的电池制备中，测定预定重量的正极活性材料和预定重量的负极活性材料。因此，使用重量比更清楚。

如果比例 R 低于 1.3, 那么在正极材料混合物层和负极材料混合物层彼此相对的区域中, 相对正极活性材料的量, 大量负极活性材料变得相当过量。结果, 电池的热稳定性降低, 并且电池暴露于高温下的安全性降低。另外, 如果比例 R 超过 2.2, 那么相对正极载荷, 负极载荷变得太重。因此, 当重复充电/放电循环时, 锂金属可能沉积在负极上, 由此导致电池可靠性降低。

在使用复合氧化物 A 或者复合氧化物 B 作为正极活性材料的情况下, 当使用复合氧化物 A 时, 比例 R 优选在 1.5-2.2 的范围内, 更优选在 1.5-2.0 的范围内, 特别优选在 1.5-1.8 的范围内。

另外, 在使用复合氧化物 A 或者复合氧化物 B 作为正极活性材料的情况下, 当使用复合氧化物 B 时, 比例 R 优选在 1.3-2.0 的范围内, 更优选在 1.3-1.8 的范围内。

另外, 在使用复合氧化物 A 和复合氧化物 B 的混合物作为正极活性材料的情况下, 比例 R 优选在 1.3-2.2 的范围内。

在本发明的非水电解质二次电池中, 正极材料混合物层除了含有正极活性材料之外, 还可以含有通式(3): MO_x 代表的金属氧化物。通式(3)满足 $0.4 \leq x \leq 2.0$ 并且通式(3)中的元素 M 优选是选自 Li、Co、Mg、Al、Ti、Sr、Mn、Ni 和 Ca 中的至少一种。

形成负极活性材料并且能够吸附和解吸锂的碳材料可以是任意常规已知的材料, 没有任何特别的限制。实例包括热分解的碳、焦炭例如沥青焦炭、针状焦炭(needle coke)和石油焦炭、石墨、玻璃碳(glass carbon)、通过在适当温度下烘焙酚醛树脂、呋喃树脂等并将其碳化获得的材料(烘焙的有机聚合物化合物)、碳纤维和活性炭。其中, 特别优选石墨。

锂离子导电非水电解质优选是包括非水溶剂和其中溶解的锂盐的非水电解质。

非水溶剂可以是任意常规已知的, 没有任何特别的限制。实例包

括环状碳酸酯类例如碳酸亚乙酯(EC)和碳酸异丙酯(PC)、非环状碳酸酯类例如碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、乙基甲基碳酸酯(EMC)和碳酸二丙酯(DPC)、以及环状羧酸酯类。其中, 优选使用环状碳酸酯和非环状碳酸酯的溶剂混合物。

锂盐可以是任意常规已知的, 没有任何特别的限制, 但是优选使用 LiPF_6 、 LiBF_4 等。也可以使用两种或多种锂盐的组合。

设置于正极和负极之间的隔板优选是具有离子渗透性、机械强度和电绝缘性能的良好平衡的微孔薄膜。优选隔板具有在高于一定温度时封闭其孔的功能从而增加内阻。隔板的孔径理想地是, 从电极脱落的电极活性材料、粘合剂、导电剂等不通过孔, 并且它例如是 $0.01-1\ \mu\text{m}$ 。隔板的厚度例如是 $10-300\ \mu\text{m}$ 。隔板的孔隙率例如是 $30-80\%$ 。

设置于正极和负极之间的锂离子导电多孔膜可以是包括粘附在正极或负极表面上的聚合物材料的多孔膜。这种多孔膜可以通过将聚合物材料和溶剂的混合物施加到电极表面上并将溶剂蒸发形成。多孔膜用于容纳锂离子导电非水电解质。例证的聚合物材料包括聚偏二氟乙烯和二氟乙烯-六氟丙烯共聚物。

下面通过实施例更详细地描述本发明。

实施例 1

(1) 正极制备

使用复合氧化物 A, $\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 作为正极活性材料。

将 100 重量份的该正极活性材料、3 重量份作为导电剂的乙炔黑、5 重量份作为粘合剂的聚偏二氟乙烯以及适量的 N-甲基-2-吡咯烷酮混合制备正极材料混合物糊剂。

接着, 将该正极材料混合物糊剂涂覆到由 $20\ \mu\text{m}$ 厚铝箔制成的正极集电器的两面上, 将涂覆的膜干燥并用辊滚压, 形成正极材料混合物层。之后, 将在其两面上有正极材料混合物层正极集电器切割成

预定尺寸的片，制得正极。

单位面积的正极材料混合物层(单位面积的在正极集电器的一个面上的正极材料混合物层)中含有的正极活性材料的重量 W_p 是 22.8 mg/cm^2 。

(2) 负极制备

使用平均粒径为约 $20 \mu\text{m}$ 的片状石墨作为负极活性材料。

将 100 重量份的该负极活性材料、3 重量份作为粘合剂的苯乙烯/丁二烯橡胶、1 重量份的羧甲基纤维素和适量的水混合制得负极材料混合物糊剂。

接着，将该负极材料混合物糊剂涂覆到由 $15 \mu\text{m}$ 厚铜箔制成的负极集电器的两面上，将涂覆的膜干燥并用辊滚压，制得负极材料混合物层。之后，将在其两面上有负极材料混合物层的负极集电器切割成预定尺寸的片，制得负极。

单位面积的负极材料混合物层(单位面积的在负极集电器的一个面上的负极材料混合物层)中含有的负极活性材料的重量 W_n 是 11.4 mg/cm^2 。

使负极的尺寸大于正极的尺寸。

应注意到，在正极材料混合物层和负极材料混合物层彼此不相对的区域中，电极活性材料对充电和放电没有作用。因此，在该区域，不需要控制单位面积的电极材料混合物层中含有的电极活性材料的量。

(3) 非水电解质制备

将碳酸亚乙酯和乙基甲基碳酸酯以 30:70 的重量比混合并在所得溶剂混合物中以 1.0 mol/L 的浓度溶解 LiPF_6 制得非水电解质。

(4) 电极组加工

将以上面的方式制得的正极片和负极片螺旋卷起，其中夹有隔板，以获得电极组。所用隔板是由聚乙烯树脂制成的 25 μm 厚的微孔薄膜。

在本实施例中，在正极材料混合物层和负极材料混合物层彼此相对的区域中，比例 $R:W_p/W_n$ 是 2.0，其中 W_p 是单位相对面积的正极材料混合物层中所含的正极活性材料的重量， W_n 是单位相对面积的负极材料混合物层中所含的负极活性材料的重量。

(5) 电池加工

使用由此获得的电极组 1，制备如图 1 所示的矩形非水电解质二次电池(厚 5.2 mm，宽 34 mm，高 50 mm)。

如图 1 所示，将铝正极导线 2 的一端和镍负极导线 3 的一端分别焊接在正极和负极上。由聚乙烯树脂制成的绝缘环固定在电极组 1 上，然后将其放置在铝电池盒 4 中。正极导线 2 的另一端点焊在铝密封板 5 上。负极导线 3 的另一端点焊在位于密封板 5 的中心的镍负极末端 6 的下面部分。电池盒 4 的开口端经激光焊接在密封板 5 的周围部分。从入口将预定量的非水电解质注入其中，然后用铝密封塞子 7 将入口密封。最后，用密封塞子 7 将入口密封，然后通过激光焊接。这样获得电池(本文后面称之为电池 6)。

(6) 不同电池的制备

以与电池 6 相同的方式制备电池 1-5 和 7-9，只是改变在正极材料混合物层和负极材料混合物层彼此相对的区域的比例 $R:W_p/W_n$ ，如表 1 所示。

同样，以与电池 6 相同的方式制备电池 10-29，只是使用表 1 中所示的复合氧化物 A 作为正极活性材料并且如表所示改变比例

R:Wp/Wn。

而且，为了对比，以与电池 6 和 4 相同的方式制备电池 A 和 B，只是仅使用 LiCoO_2 作为正极活性材料。

表 1 显示了各自电池的 Wp、Wn 和比例 R: Wp/Wn 之间的关系。

表1

	正极活性材料	R:Wp/Wn	活性材料重量 (mg/cm ²)	
			Wp	Wn
电池1	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.20	18.8	15.7
电池2	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.30	19.3	14.8
电池3	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.40	19.8	14.1
电池4	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.50	20.3	13.5
电池5	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.75	21.5	12.3
电池6	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.00	22.8	11.4
电池7	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.20	23.7	10.8
电池8	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.30	24.3	10.6
电池9	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.40	24.8	10.3
电池A	LiCoO_2	2.00	22.8	11.4
电池B	LiCoO_2	1.50	20.3	13.5
电池10	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.00	22.8	11.4
电池11	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.50	20.3	13.5
电池12	$\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.00	22.8	11.4
电池13	$\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.50	20.3	13.5
电池14	$\text{Li}_{1.03}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.00	22.8	11.4
电池15	$\text{Li}_{1.03}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.50	20.3	13.5
电池16	$\text{LiCo}_{0.985}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.00	22.8	11.4
电池17	$\text{LiCo}_{0.985}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.50	20.3	13.5
电池18	$\text{LiCo}_{0.89}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.00	22.8	11.4
电池19	$\text{LiCo}_{0.89}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.50	20.3	13.5
电池20	$\text{LiCo}_{0.949}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.001}\text{O}_2$	2.00	22.8	11.4
电池21	$\text{LiCo}_{0.949}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.001}\text{O}_2$	1.50	20.3	13.5
电池22	$\text{LiCo}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	2.00	22.8	11.4
电池23	$\text{LiCo}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	1.50	20.3	13.5
电池24	$\text{LiCo}_{0.994}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.001}\text{O}_2$	2.00	22.8	11.4
电池25	$\text{LiCo}_{0.994}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.001}\text{O}_2$	1.50	20.3	13.5
电池26	$\text{LiCo}_{0.85}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	2.00	22.8	11.4
电池27	$\text{LiCo}_{0.85}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	1.50	20.3	13.5
电池28	$\text{LiCo}_{0.88}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$	2.00	22.8	11.4
电池29	$\text{LiCo}_{0.88}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$	1.50	20.3	13.5

(7)评价试验

(a)充电/放电循环特性

对以上面方式制得的电池 1-29 和对比电池 A 和 B 在 20℃的室温下重复进行 500 次充电/放电循环。

充电条件如下：

恒压充电时间：2 小时

最大电流：600 mA

最终充电电压：4.25 V、4.4 V 或 4.5 V

放电条件如下：

恒流放电

电流值：600 mA

最终放电电压：3.0 V

在 500 次充电/放电循环之后，测定每个电池的放电容量，并将该放电容量与起始放电容量之比记载为容量保留率。表 2 显示这些结果。

表2

	正极活性材料	R:Wp/Wn	最终充电电压		
			4.25V	4.4V	4.5V
电池1	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.20	76%	73%	70%
电池2	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.30	78%	74%	73%
电池3	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.40	79%	76%	74%
电池4	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.50	80%	82%	80%
电池5	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.75	81%	81%	80%
电池6	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.00	80%	77%	75%
电池7	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.20	79%	74%	73%
电池8	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.30	70%	64%	59%
电池9	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.40	65%	50%	40%
电池A	LiCoO_2	2.00	45%	39%	31%
电池B	LiCoO_2	1.50	44%	40%	30%
电池10	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.00	79%	78%	76%
电池11	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.50	81%	81%	80%
电池12	$\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.00	80%	79%	78%
电池13	$\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.50	79%	80%	78%
电池14	$\text{Li}_{1.03}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.00	80%	77%	76%
电池15	$\text{Li}_{1.03}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.50	81%	79%	78%
电池16	$\text{LiCo}_{0.985}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.00	75%	73%	72%
电池17	$\text{LiCo}_{0.985}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.50	74%	72%	70%
电池18	$\text{LiCo}_{0.89}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.00	80%	81%	80%
电池19	$\text{LiCo}_{0.89}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.50	82%	80%	76%
电池20	$\text{LiCo}_{0.949}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.001}\text{O}_2$	2.00	79%	76%	74%
电池21	$\text{LiCo}_{0.949}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.001}\text{O}_2$	1.50	78%	77%	75%
电池22	$\text{LiCo}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	2.00	79%	78%	77%
电池23	$\text{LiCo}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	1.50	80%	79%	78%
电池24	$\text{LiCo}_{0.994}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.001}\text{O}_2$	2.00	72%	68%	62%
电池25	$\text{LiCo}_{0.994}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.001}\text{O}_2$	1.50	76%	73%	70%
电池26	$\text{LiCo}_{0.85}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	2.00	80%	77%	75%
电池27	$\text{LiCo}_{0.85}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	1.50	81%	78%	76%
电池28	$\text{LiCo}_{0.88}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$	2.00	79%	76%	75%
电池29	$\text{LiCo}_{0.88}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$	1.50	80%	78%	76%

正如从表 2 可以看到的, 在 500 次充电/放电循环之后, 使用含有 Mg 和 Al 的正极活性材料的电池 1-29 比使用 LiCoO_2 作为正极活性材料的对比电池 A 和 B 具有更好的容量保留率。另外, 即使在将充电/放电循环时的最终充电电压调整至 4.25 V 或更高时, 电池 1-29 仍然保持高的容量保留率。

将 500 次充电/放电循环之后的电池 A 拆开以收集其正极活性材料 LiCoO_2 , 然后对其进行 X 射线衍射分析。结果发现, LiCoO_2 的晶

体结构与最初的状态有很大的不同。这已证实如果在调整至高电压的最终充电电压下重复充电/放电， LiCoO_2 严重受损。

另一方面，将 500 次充电/放电循环之后的电池 1-9 拆开以收集它们的正极活性材料 $\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ ，然后对其进行 X 射线衍射分析。结果发现， $\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 的晶体结构以高分数保持最初的状态。这已证实即使在调整至高电压的最终充电电压下重复充电/放电， $\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 的晶体结构也是稳定的。

另外，电池 1-7 和 10-29，其比例 R:Wp/Wn 等于或小于 2.2，与比例 R 大于 2.2 的电池 8 和 9 相比，呈现较好的容量保留率，特别是当最终充电电压调整至较高时。

在正极的晶体结构的 X 射线衍射分析中电池 8 和 9 未显示受损。然而，由于在充电期间其大的比例 R 以及大的负极载荷，因此它们的负极电势一直低。结果清楚地，由于非水电解质的还原分解产物的积累，因此充电/放电反应受到抑制。这说明如果比例 R:Wp/Wn 超过 2.2，那么重复充电/放电循环引起电池内的锂离子移动的阻力增加，由此导致容量逐渐降低。

另外，当其中使用的正极活性材料由 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y-z}\text{Mg}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 代表时，即使 x、y 和 z 在 $1.0 \leq x \leq 1.03$ 、 $0.005 \leq y+z \leq 0.15$ 和 $0.001 \leq z \leq 0.05$ 的范围内变化，也获得高的容量保留率。

由上面证实，使用预定正极活性材料的电池呈现高的充电/放电循环特性，即使它们在最终充电电压调整至 4.25 V-4.5 V 的高电压下重复充电和放电。也已证实比例 R:Wp/Wn 控制在预定范围内的电池提供特别好的充电/放电循环特性。

热致击穿的阈值温度

将已检测最初容量的电池充电至预定的最终充电电压。将这些充电过的电池放置在温度控制器中，并通过以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 增加电池温度来

测定导致热致击穿的阈值温度。

充电条件如下：

恒压充电时间：2 小时

最大电流：600 mA

最终充电电压：4.2 V、4.25 V、4.4 V 或 4.5 V

表 3 显示了在各自充电状态下各自电池的热致击穿的阈值温度。

表3

	正极活性材料	R:Wp/Wn	最终充电电压			
			4.2V	4.25V	4.4V	4.5V
电池1	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.20	160°C	154°C	152°C	150°C
电池2	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.30	166°C	162°C	160°C	155°C
电池3	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.40	170°C	166°C	164°C	160°C
电池4	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.50	175°C	173°C	172°C	170°C
电池5	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.75	173°C	171°C	172°C	170°C
电池6	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.00	174°C	173°C	171°C	171°C
电池7	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.20	173°C	172°C	172°C	172°C
电池8	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.30	170°C	162°C	160°C	155°C
电池9	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.40	168°C	158°C	150°C	150°C
电池A	LiCoO_2	2.00	162°C	152°C	141°C	135°C
电池B	LiCoO_2	1.50	160°C	153°C	140°C	136°C
电池10	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.00	174°C	173°C	171°C	170°C
电池11	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.50	174°C	173°C	171°C	170°C
电池12	$\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.00	174°C	173°C	172°C	171°C
电池13	$\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.50	173°C	173°C	171°C	170°C
电池14	$\text{Li}_{1.03}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.00	170°C	168°C	166°C	164°C
电池15	$\text{Li}_{1.03}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.50	171°C	169°C	166°C	165°C
电池16	$\text{LiCo}_{0.985}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.00	170°C	168°C	167°C	163°C
电池17	$\text{LiCo}_{0.985}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.50	172°C	170°C	168°C	165°C
电池18	$\text{LiCo}_{0.89}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.00	175°C	173°C	171°C	170°C
电池19	$\text{LiCo}_{0.89}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.50	178°C	175°C	172°C	171°C
电池20	$\text{LiCo}_{0.949}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.001}\text{O}_2$	2.00	173°C	172°C	172°C	170°C
电池21	$\text{LiCo}_{0.949}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.001}\text{O}_2$	1.50	174°C	173°C	171°C	170°C
电池22	$\text{LiCo}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	2.00	172°C	169°C	170°C	168°C
电池23	$\text{LiCo}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	1.50	173°C	171°C	171°C	170°C
电池24	$\text{LiCo}_{0.994}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.001}\text{O}_2$	2.00	168°C	159°C	155°C	150°C
电池25	$\text{LiCo}_{0.994}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.001}\text{O}_2$	1.50	169°C	163°C	157°C	152°C
电池26	$\text{LiCo}_{0.85}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	2.00	176°C	174°C	173°C	171°C
电池27	$\text{LiCo}_{0.85}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	1.50	178°C	175°C	173°C	172°C
电池28	$\text{LiCo}_{0.88}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$	2.00	178°C	176°C	175°C	174°C
电池29	$\text{LiCo}_{0.88}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$	1.50	178°C	175°C	174°C	173°C

正如从表 3 可以看到的，在为使用 LiCoO_2 作为正极活性材料的对比电池 A 和 B 的情况下，当最终充电电压是 4.2 V 时，热致击穿的阈值温度是 162°C，由此呈现高的热稳定性。然而，当最终充电电压增加时，热致击穿的阈值温度显著降低，并且电池的安全性受损。

另一方面，在为电池 1-29 的情况下，它们使用含有 Mg 和 Al 的正极活性材料，即使最终充电电压调整至非常高的 4.5 V 电压，它们也保持 150°C 或更高的热致击穿的阈值温度。即，已清楚地证实电池 1-29 具有高的安全性。

另外，在比例 R:Wp/Wn 调整至 1.5-2.2 的范围内的电池 4-7 和 10-29 中，它们中的许多呈现 170°C 或更高的热致击穿的阈值温度，即使最终充电电压调整至非常高的 4.5 V 电压时。即，已清楚地证实比例 R:Wp/Wn 调整至 1.5-2.2 的范围内的电池具有非常高的安全性。

在比例 R:Wp/Wn 调整至 1.4 或更小的电池中，负极活性材料的重量大于正极活性材料的重量，并且因此认为，负极的非水电解质的分解反应产生大的热量。这被认为是这些电池的安全性略微受损的原因。特别是，比例 R 是 1.2 的电池呈现热致击穿的阈值温度大大降低。

由上面已证实，使用预定的正极活性材料的电池呈现高的安全性，即使它们充电至 4.25 V-4.5 V 的高电压。也已证实比例 R:Wp/Wn 控制在 1.5-2.2 的电池呈现特别高的安全性。

考虑表 1-3 的所有因素，可以理解，即使将电池充电至 4.25 V-4.5 V 的高电压范围，使用预定的正极活性材料并将比例 R:Wp/Wn 调整至 1.3-2.2 的范围内使其可以获得具有高容量、优异充电/放电循环特性和高安全性的电池，并且还可以获得包括这种电池的充电和放电系统。特别是当正极活性材料是 $\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 时，控制比例 R 在 1.5-2.2 的范围内是有效的。

接下来，制备含有 Ti、Sr、Mn、Ni 或 Ca 代替 Mg 的正极活性材

料，并使用所得材料，进行与上面相同的操作。结果，获得基本上相同的结果。

而且，制备含有 Ti、Sr、Mn、Ni 或 Ca 代替 Al 的正极活性材料，并使用所得材料，进行与上面相同的操作。结果，也获得基本上相同的结果。

由上面已证实，只要使用 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 代表的复合氧化物作为正极活性材料并且比例 R 控制在 1.5-2.2 的范围内，其中元素 M 是选自 Mg、Al、Ti、Sr、Mn、Ni 和 Ca 中的至少一种，可以获得具有高容量、优异充电/放电循环特性和高安全性的电池，或者可以获得其充电和放电系统。

实施例 2

以与实施例 1 相同的方式制备 W_p 、 W_n 和比例 R: W_p/W_n 之间的关系如表 4 所示的电池 30-43，只是使用表 4 中所列的复合氧化物 B 作为正极活性材料。它们经过与实施例 1 相同的试验评价。

表 5 显示了在 500 次充电/放电循环之后各自电池的容量保留率。另外，表 6 显示了在各自充电状态下各自电池的热致击穿的阈值温度。

表4

	正极活性材料	R:Wp/Wn	活性材料重量 (mg/cm ²)	
			Wp	Wn
电池30	LiNi _{0.4} Mn _{0.4} Co _{0.1} Mg _{0.1} O ₂	1.20	18.8	15.7
电池31	LiNi _{0.4} Mn _{0.4} Co _{0.1} Mg _{0.1} O ₂	1.30	19.3	14.8
电池32	LiNi _{0.4} Mn _{0.4} Co _{0.1} Mg _{0.1} O ₂	1.40	19.8	14.1
电池33	LiNi _{0.4} Mn _{0.4} Co _{0.1} Mg _{0.1} O ₂	1.50	20.3	13.5
电池34	LiNi _{0.4} Mn _{0.4} Co _{0.1} Mg _{0.1} O ₂	1.75	21.5	12.3
电池35	LiNi _{0.4} Mn _{0.4} Co _{0.1} Mg _{0.1} O ₂	2.00	22.8	11.4
电池36	LiNi _{0.4} Mn _{0.4} Co _{0.1} Mg _{0.1} O ₂	2.20	23.7	10.8
电池37	LiNi _{0.4} Mn _{0.4} Co _{0.1} Mg _{0.1} O ₂	2.30	24.3	10.6
电池38	LiNi _{0.4} Mn _{0.4} Co _{0.1} Mg _{0.1} O ₂	2.40	24.8	10.3
电池39	LiNi _{0.45} Mn _{0.45} Co _{0.1} O ₂	1.50	20.3	13.5
电池40	LiNi _{0.45} Mn _{0.45} Mg _{0.1} O ₂	1.50	20.3	13.5
电池41	LiNi _{0.45} Mn _{0.45} Al _{0.1} O ₂	1.50	20.3	13.5
电池42	LiNi _{0.45} Mn _{0.45} Ti _{0.1} O ₂	1.50	20.3	13.5
电池43	LiNi _{0.45} Mn _{0.45} Sr _{0.1} O ₂	1.50	20.3	13.5
电池A	LiCoO ₂	2.00	22.8	11.4
电池B	LiCoO ₂	1.50	20.3	13.5

表5

	正极活性材料	R:Wp/Wn	最终充电电压		
			4.25V	4.4V	4.5V
电池30	LiNi _{0.4} Mn _{0.4} Co _{0.1} Mg _{0.1} O ₂	1.20	78%	75%	73%
电池31	LiNi _{0.4} Mn _{0.4} Co _{0.1} Mg _{0.1} O ₂	1.30	79%	78%	76%
电池32	LiNi _{0.4} Mn _{0.4} Co _{0.1} Mg _{0.1} O ₂	1.40	80%	82%	80%
电池33	LiNi _{0.4} Mn _{0.4} Co _{0.1} Mg _{0.1} O ₂	1.50	82%	81%	81%
电池34	LiNi _{0.4} Mn _{0.4} Co _{0.1} Mg _{0.1} O ₂	1.75	81%	81%	80%
电池35	LiNi _{0.4} Mn _{0.4} Co _{0.1} Mg _{0.1} O ₂	2.00	79%	75%	74%
电池36	LiNi _{0.4} Mn _{0.4} Co _{0.1} Mg _{0.1} O ₂	2.20	76%	75%	72%
电池37	LiNi _{0.4} Mn _{0.4} Co _{0.1} Mg _{0.1} O ₂	2.30	70%	68%	62%
电池38	LiNi _{0.4} Mn _{0.4} Co _{0.1} Mg _{0.1} O ₂	2.40	66%	55%	43%
电池39	LiNi _{0.45} Mn _{0.45} Co _{0.1} O ₂	1.50	80%	75%	74%
电池40	LiNi _{0.45} Mn _{0.45} Mg _{0.1} O ₂	1.50	79%	75%	74%
电池41	LiNi _{0.45} Mn _{0.45} Al _{0.1} O ₂	1.50	78%	76%	74%
电池42	LiNi _{0.45} Mn _{0.45} Ti _{0.1} O ₂	1.50	79%	74%	73%
电池43	LiNi _{0.45} Mn _{0.45} Sr _{0.1} O ₂	1.50	77%	73%	72%
电池A	LiCoO ₂	2.00	45%	39%	31%
电池B	LiCoO ₂	1.50	44%	40%	30%

表6

	正极活性材料	R:Wp/Wn	最终充电电压			
			4.2V	4.25V	4.4V	4.5V
电池30	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$	1.20	174°C	173°C	171°C	171°C
电池31	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$	1.30	173°C	171°C	172°C	170°C
电池32	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$	1.40	175°C	173°C	171°C	170°C
电池33	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$	1.50	174°C	171°C	170°C	170°C
电池34	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$	1.75	173°C	172°C	171°C	170°C
电池35	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$	2.00	173°C	172°C	171°C	172°C
电池36	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$	2.20	170°C	162°C	160°C	155°C
电池37	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$	2.30	168°C	158°C	150°C	150°C
电池38	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$	2.40	165°C	160°C	150°C	154°C
电池39	$\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$	1.50	173°C	172°C	171°C	170°C
电池40	$\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$	1.50	172°C	172°C	171°C	171°C
电池41	$\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$	1.50	171°C	172°C	171°C	170°C
电池42	$\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$	1.50	172°C	172°C	170°C	169°C
电池43	$\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_2$	1.50	170°C	171°C	168°C	165°C
电池A	LiCoO_2	2.00	162°C	152°C	141°C	135°C
电池B	LiCoO_2	1.50	160°C	153°C	140°C	136°C

由表 4-6 可以看出, 电池 30-43 呈现优异的充电/放电循环特性和安全性。同样, 电池 31-35 和 39-43, 其比例 R:Wp/Wn 在 1.3-2.0 的范围内, 呈现高的安全性, 即使它们被充电至高电压 4.25 V-4.5 V 时。

接下来, 制备含有 Al、Ti、Sr 或 Ca 代替 Mg 的正极活性材料, 并使用所得材料, 进行与上面相同的操作。结果获得基本上相同的结果。

而且, 制备含有 Al、Ti、Sr 或 Ca 代替 Co 的正极活性材料, 并使用所得材料, 进行与上面相同的操作。结果获得基本上相同的结果。

由上面已证实, 只要使用 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-y-z}\text{O}_2$ 代表的复合氧化物作为正极活性材料并且比例 R 控制在 1.3-2.0 的范围内, 其中元素 M 是选自 Mg、Al、Ti、Sr、Mn、Ni 和 Ca 中的至少一种, 可以获得具有高容量、优异充电/放电循环特性和高安全性的电池, 或者可以获得其充电和放电系统。

工业实用性

如上所述,本发明可以提供一种高容量非水电解质二次电池,即使在正常操作下将最终充电电压调整至 4.25-4.5 V 也可以正常操作。另外本发明的非水电解质二次电池可以呈现优异的充电/放电循环特性并且保持高的安全性,即使在 4.25-4.5 V 的高电压范围内使用。

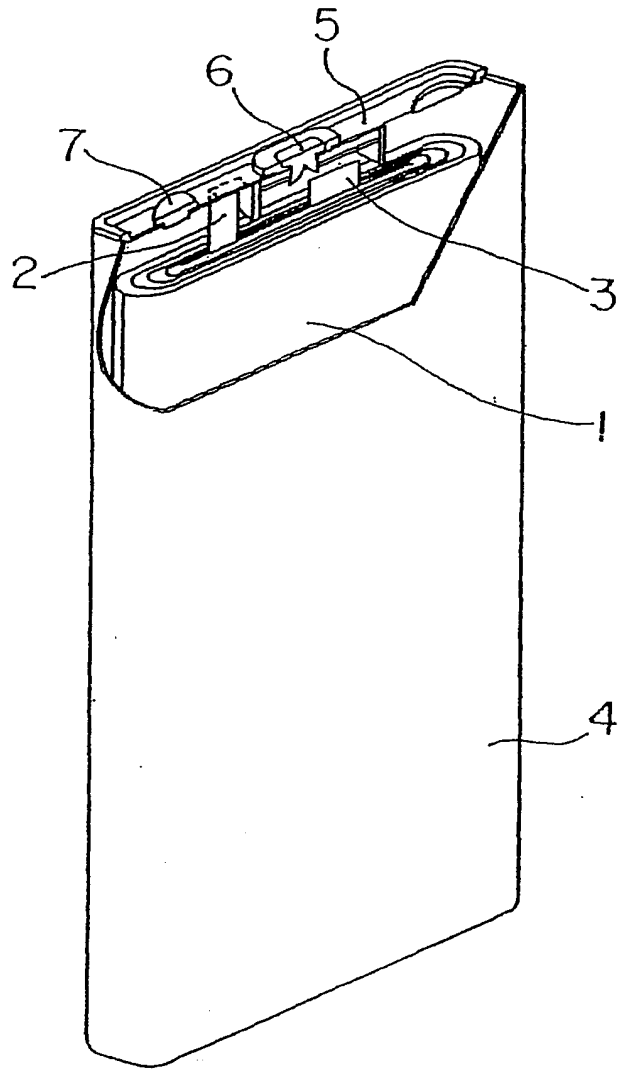


图 1