

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 10/40

H01M 10/38 H01M 4/58



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97192349.3

[45] 授权公告日 2003 年 7 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1114237C

[22] 申请日 1997.2.14 [21] 申请号 97192349.3

[30] 优先权

[32] 1996. 2. 16 [33] JP [31] 28978/1996

[86] 国际申请 PCT/JP97/00406 1997.2.14

[87] 国际公布 WO97/30487 日 1997.8.21

[85] 进入国家阶段日期 1998.8.17

[71] 专利权人 宇部兴产株式会社

地址 日本山口

[72] 发明人 安波昭一郎

[56] 参考文献

CN2062501U 1990.09.19 H01M6/18. H01M10/36

JP4355066A 1992.12.09 H01M10/40

JP6290811A 1994.10.18 H01M10/40

JP7235295A 1995.09.05 H01M4/02. H01M4/04.

H01M4/48. H01M4/58. H01M10/40.

审查员 钟毓

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

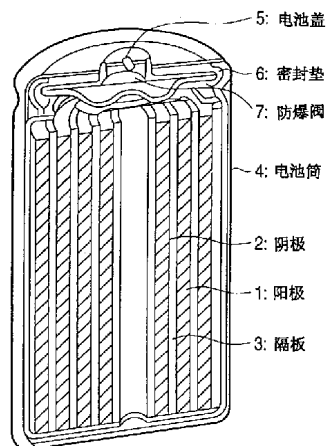
代理人 于辉

权利要求书 2 页 说明书 32 页 附图 1 页

[54] 发明名称 非水二次电池

[57] 摘要

一种非水二次电池，包括带有一个主要包含含锂金属氧化物的层的阳极片，带有一个与主要包含锂的金属材料层压在一起的主要包含阴极材料的阴极材料混合物层的阴极片，含锂盐的非水电解溶液和隔板，其中非水二次电池的制备过程包括将阳极片、阴极片和隔板卷绕起来；将该卷绕物插进电池筒；向电池筒中注进所说的电解溶液，密封电池筒，然后陈化电池，这样，锂被事先嵌入阴极片以提供一种具有高的放电容量和好的充电—放电循环性能的非水二次电池。



ISSN 1008-4274

1、一种非水二次电池，包括：带有一个主要包含含锂金属氧化物的层的阳极片、带有一个与主要含锂的金属材料层压在一起的主要包含阴极材料的阴极材料混合物层的阴极片、含锂盐的非水电解溶液和隔板，其中该非水二次电池的制备过程包括：将所说的阳极片、阴极片和隔板卷起；将此卷绕物插进电池筒；将所述的电解溶液注进该电池筒内，密封该电池筒，在低温下陈化该电池，将该电池充电和放电，然后在高温下陈化该电池，其中，

所述低温陈化温度为 2~30℃，所述高温陈化温度为 40~70℃；

所述阴极片包括一个主要包含金属或半金属氧化物或硫属化物的层和至少一个包含不溶于水的导电颗粒的辅助层，并与主要含锂的金属材料层压在一起；

高温陈化前的充电和放电使电池的开路电压为 2.5~3.8V；

高温陈化前的充电和放电在密封后 60 天内进行；

高温陈化时间为 1 小时~40 天；

充电过程是恒电量充电过程，并且所用电量为 40~400mAH；

和

充电—放电过程包括终止电压为 2.0~3.8V 的恒电压充电过程和终止电压为 1.0~3.5V 的恒电流放电过程，并且充电—放电循环次数为 1~500。

2、权利要求 1 的非水二次电池，其中阴极由含锡的复合氧化物或硫属化物制成。

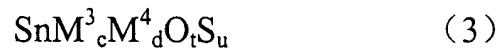
3、权利要求 2 的非水二次电池，其中含锡的复合氧化物或硫属化物是化学式 (1) 表示的化合物：



其中 M¹ 代表选自铝、硼、磷、硅、锗、周期表 I~III 族的元素

和卤素中的两种或更多种元素；a 为 0.2~2 的数；t 为 1~6 的数；u 为不大于 0.5 的数。

4、权利要求 3 的非水二次电池，其中含锡的复合氧化物或硫属化合物是化学式 (3) 表示的化合物：



其中 M^3 表示选自铝、硼、磷、硅和锗中的至少一种元素； M^4 表示选自周期表 I~III 族的元素和卤素中的至少一种元素；c 为 0.2~2 的数；d 为 0.01~1 的数；t 为 1~6 的数；u 为 0.5，前题是 c 和 d 满足关系式 $0.2 < c + d < 2$ 。

非水二次电池

技术领域

本发明涉及一种提高了充电—放电容量和循环性能的非水二次电池。

背景技术

非水二次电池的典型阴极材料包括锂金属和锂合金。然而，使用这样的阴极材料有内部短路的危险，这是由于在充电/放电或点火过程中被称作树枝晶，即枝状锂晶体的产生而引起的，其原因在于树枝晶本身的高活性。

另一方面，一种能够可逆地嵌入/脱出锂的煅烧含碳材料最近已在实际应用。这样的含碳材料的缺点在于它的密度相对低，因而每单位体积容量低。JP-A-5-151995（此处术语“JP-A”的意思是未经审查的日本专利申请公开出版物）公开了含碳材料与锂箔的挤压或层压过程。然而，由于前述的缺点，这种方法也不能根本解决上述问题。

另外，锡、钒、硅、硼、锆等的氧化物或它们的复合氧化物的使用已被公开（JP-A-5-174818，JP-A-6-60867，JP-A-6-275267，JP-A-6-325765，JP-A-6-338324，EP-6-615296）。据说，将包括这样的氧化物或复合氧化物的阴极，与包括某种含锂的过渡金属化合物的阳极结合，可以构成一类3—3.6伏的非水二次电池，具有大的充电容量，在实际应用中显示较少或无树枝晶的产生，因而具有极高的安全性。然而，包括这些材料的电池也有很大缺点，即它们显示出不足的充电—放电循环性能，特别

是在初始循环具有低的充电—放电效率。换言之，可以推测，在充电过程中，部分嵌入阴极的锂发生了大量的不可逆的副反应，这使锂在放电过程中不能迁移向阳极，结果造成锂在阴极的无用消耗，引起容量的损失。为了补偿容量的损失，有人建议将相当于损失量的锂事先嵌入阴极材料。然而，还没有得到令人满意的效果。

因此，本发明的目的是提供一种非水二次电池，其具有(1)高的充电—放电容量和好的充电—放电循环性能和(2)高的能量密度。

发明内容

本发明的前述目的是靠如下所述的非水二次电池实现的。

(1)一种非水二次电池，包括：带有一个主要包含含锂金属氧化物的层的阳极片、带有一个与主要含锂的金属材料层压在一起的主要包含阴极材料的阴极材料混合物层的阴极片、含锂盐的非水电解溶液和隔板，其中该非水二次电池的制备过程包括：将所说的阳极片、阴极片和隔板卷起；将此卷绕物插进电池筒；将所述的电解溶液注进该电池筒内，密封该电池筒，在低温下陈化该电池，将该电池充电和放电，然后在高温下陈化该电池，其中，

所述低温陈化温度为 $2\sim 30^{\circ}\text{C}$ ，所述高温陈化温度为 $40\sim 70^{\circ}\text{C}$ ；

所述阴极片包括一个主要包含金属或半金属氧化物或硫属化物的层和至少一个包含不溶于水的导电颗粒的辅助层，并与主要含锂的金属材料层压在一起；

高温陈化前的充电和放电使电池的开路电压为 $2.5\sim 3.8\text{V}$ ；

高温陈化前的充电和放电在密封后60天内进行；

高温陈化时间为1小时 \sim 40天；

充电过程是恒电量充电过程，并且所用电量为 $40\sim 400\text{mAh}$ ；

和

充电—放电过程包括终止电压为 2.0~3.8V 的恒电压充电过程和终止电压为 1.0~3.5V 的恒电流放电过程，并且充电—放电循环次数为 1~500。

(2) 如上面条款 (1) 的非水二次电池，其中阴极由含锡的复合氧化物或硫属化物制成。

(3) 如上面条款 (2) 的非水二次电池，其中含锡的复合氧化物或硫属化物是如化学式 (1) 表示的化合物：



其中 M^1 表示选自铝、硼、磷、硅、锗、周期表 I~III 族的元素和卤素中的两种或更多种元素；a 表示数 0.2~2；t 表示数 1~6；u 表示不大于 0.5 的数。

(4) 如上面条款 (3) 的非水二次电池，其中含锡的复合氧化物或硫属化物是如化学式 (3) 表示的化合物：



其中 M^3 表示选自铝，硼，磷，硅和锗中的至少一种元素； M^4 表示选自周期表 I~III 族的元素和卤素中的至少一种元素；c 表示数 0.2~2；d 表示数 0.01~1；t 表示数 1~6；u 表示不大于 0.5 的数，同时 c 和 d 满足条件 $0.2 < c+d < 2$ 。

附图说明

图 1 是根据本发明的普通的圆柱形电池的纵截面图。图中旁注的数字描述如下。1...阳极，2...阴极，3...隔板，4...电池筒，5...电池盖，6...密封垫，7...防爆阀。

具体实施方式

发明人广泛研究了以往在阴极嵌入锂的方法。结果发现，在被注入电解溶液并夹紧（也称作密封）后，电池在陈化过程中的开路电压极大地影响着锂的均匀嵌入，并因此影响电池容量或循环性能。按照本发明的过程包括注入电解溶液和密封后未充电时的低温陈化，然后根据高温陈化的需要充电或充电/放电。

术语“陈化”在此处意思是将电池贮存在预定的环境（如，环境温度）中保持预定的时间周期以稳定电池性能。

优选的低温陈化包括检查开路电压，清洁电池，干燥电池等步骤。低温陈化期电池的开路电压优选 0.5~3.0V，更优选 1.0~2.5V。低温陈化期电池的开路电压是由层压在本发明的阴极辅助层中的锂的量决定的（将在后面描述）。低温陈化周期优选在 60 天内，更优选在 10 天内，从密封后开始算起。低温陈化温度优选 2~30℃，更优选 5~25℃。在陈化期，包括后面描述的高温陈化，电池可垂直或水平放置。作为一个替代的办法，电池可以连续转动或以其它方式运动。

低温陈化可以包括检查、清洁和干燥电池的步骤。检查和其它步骤优选在低温陈化前完成。这样，本发明的过程可以按顺序包括密封，检查，清洁，干燥和低温陈化。

在本发明中，低温陈化后是充电或充电/放电程序。

如果电池的开路电压是通过充电调节，则优选进行恒电量充电过程，而且本发明使用电量优选 40~400mAH，更优选 60~200mAH。充电时间优选 0.2~20 小时，更优选 0.5~10 小时，特别优选 0.5~5 小时。

如果电池的开路电压是通过充电/放电调节，则优选将恒电压充电和恒电流放电结合使用。恒电压充电过程的终止充电电压优选 2.5~3.8V，特别优选 2.7~3.5V。恒电流放电过程的终止放电电压

优选 2.5~3.8V，特别优选 2.7~3.5V。完成充电或放电过程的电流密度优选每平方厘米阴极片单面 0.05~4.5mA，更优选 0.1~3.0mA，特别优选 0.15~2.4mA。充电时间优选 0.2~20 小时，更优选 0.5~10 小时，特别优选 0.5~5 小时。充电-放电循环次数优选 1~500，更优选 5~200，特别优选 10~150。如果电池的开路电压是通过充电/放电调节，则该过程可以以充电或放电结束。

进行前述的充电或充电/放电过程的温度优选 0~60℃，更优选 10~50℃，特别优选 20~40℃。该充电或充电/放电过程可在陈化期内进行任意次。然而实际上，优选进行一次，两次或三次，特别优选一次。

进行高温陈化的温度优选 40~70℃，特别优选 45~65℃。高温陈化期优选 1 小时~40 天，特别优选 3 小时~25 天。

作为主要包含锂的金属，优选使用锂金属，更优选纯度不低于 90%（重量）的锂金属，特别优选纯度不低于 98%（重量）的锂金属。关于锂在阴极片上的层压形式，优选锂被层压在阴极片的整个表面。然而，由于被事先嵌入阴极材料的锂是通过陈化作用逐渐扩散到阴极材料中的，因此，也优选锂被以条形，框形或圆盘形部分层压在阴极片上。此处术语“层压”意思是将主要包含锂的金属箔直接压在包含阴极材料混合物层和辅助层的片材上。

通过控制层压在阴极片上的锂的量可任意控制嵌入锂的量。以阴极材料计，预嵌入锂的量优选 0.5~4.0 当量，更优选 1~3.5 当量，特别优选 1.2~3.2 当量。如果预嵌入锂的量低于 0.5 当量/阴极材料，制得的电池容量低。相反，如果预嵌入锂的量超过 4.0 当量/阴极材料，循环性能可能被破坏。

层压到阴极片上的金属箔的覆盖百分率优选 10%~100%，更优选 15%~100%，特别优选 20%~100%。如果层压到阴极片的金属箔的覆盖百分率低于 20%，则预嵌入的锂可能不均匀，这是不希望

的。从均匀性的立场而言，主要包含锂的金属箔的厚度优选 5~150 μm ，更优选 5~100 μm ，特别优选 10~75 μm 。

处理主要含锂的金属箔（如切割和粘合）的操作气氛优选露点为 -80~-30 $^{\circ}\text{C}$ 的干燥的空气或氩气，如果使用的是干燥空气，则更优选露点为 -80~-40 $^{\circ}\text{C}$ 。前述的气体，特别是氩气，优选与二氧化碳结合使用。

下面描述辅助层和电极表面的保护层。

在本发明中，阴极片的辅助层包括至少一层，并且可以由许多相同或不相同的层组成。这些辅助层每层都由不溶于水的导电颗粒和粘合剂制成。该粘合剂可使用后面描述的用来制备电极材料混合物的相同粘合剂。辅助层中导电颗粒的含量优选 2.5%~96%（重量），更优选 5%~95（重量），特别优选 10%~93%（重量）。

能够用于本发明的不溶于水的导电颗粒的例子包括金属、金属氧化、金属纤维、碳纤维、和如碳黑和石墨的碳粉。不溶于水的导电颗粒的水溶解度不高于 100ppm，优选为零。在这些不溶于水的导电颗粒中，优选的是那些与优选的碱金属，特别是锂反应性低的材料。在这些不溶于水的导电颗粒中，特别优选的是金属粉和碳粉。构成不溶于水的导电颗粒的元素的电阻率在 20 $^{\circ}\text{C}$ 优选不高于 $5 \times 10^9 \Omega \cdot \text{m}$ 。

以粉末形式使用的金属优选与锂反应性低的金属，即该金属难形成锂合金。优选的金属包括铜，镍，铁，铬，钼，钛，钨和钽。金属粉可以是任何形状，如针状，柱状，片状和块状。金属粉的最大直径优选 0.02~20 μm ，更优选 0.1~10 μm 。使用的金属粉的表面优选没有被过度氧化。如果被氧化了，则优选在还原气氛中经过热处理。

碳粉可以使用众所周知的用作导电材料的含碳材料，并与无导电性的电极活性材料一起使用。在此可以使用的含碳材料包括碳黑，

如热法碳黑，炉法碳黑，槽法炭黑和灯黑；天然石墨，如片状石墨，鳞状石墨和土状石墨；人造石墨和碳纤维。为了将这样的炭粉与粘合剂分散混合，优选将炭黑和石墨结合使用。优选的炭黑包括乙炔黑和 ketjen 黑。炭粉颗粒的大小优选为 $0.01\sim 20\ \mu\text{m}$ ，更优选 $0.02\sim 10\ \mu\text{m}$ 。

前述的辅助层可以包括基本上无导电性的颗粒，将其结合在此的目的是提高涂层的强度。可用在此的颗粒包括聚四氟乙烯细粉，碳化硅，氮化铝，氧化铝，氧化锆，氧化镁，富铝红柱石，镁橄榄石和滑石。这样的颗粒的优选用量为导电颗粒的 $0.01\sim 10$ 倍。

如果阴极是在一个集电器的两面施用阴极材料混合物制成的，则在阴极的一面或两面都可以有辅助层。

将辅助层加到阴极上，可以采用相继涂覆的方法实现，该方法包括将作为能够可逆地嵌入/脱出锂的材料的主要包含金属或半金属的氧化物或硫属化物的电板材料混合物涂覆到集电器上，然后将辅助层涂到阴极材料混合物层上；或者采用同时涂覆的方法，该方法包括同时涂覆电极材料混合物层和辅助层。

与阴极片结合使用的阳极片可以包括这样的保护层。在此情况下，辅助层由至少一层组成，并且可以包括许多相同或不相同的层。这些辅助层可以基本上无导电性，即可以是绝缘的，或者导电性与阴极片相似。作为一个替代的方法，辅助层可以是一个绝缘层与一个导电层的层压物。保护层的厚度优选为 $1\sim 40\ \mu\text{m}$ ，更优选为 $2\sim 30\ \mu\text{m}$ 。保护层优选包括这样的颗粒，即在不高于 300°C 的温度下不会熔化或形成新的膜。

当保护层是由不溶于水的导电颗粒与粘合剂制成时，此处可用的不溶于水的导电颗粒可以与用于阴极片辅助层的材料相同。此处优选使用的导电颗粒的种类和大小与用于阴极片的相同。

如果是绝缘的，保护层优选包括有机或无机颗粒。有机或无机

颗粒的大小优选为 $0.1\sim 20\ \mu\text{m}$,更优选为 $0.2\sim 15\ \mu\text{m}$ 。优选的有机颗粒是粉末状交联胶乳或氟树脂,它们更好地满足不降解或形成膜的要求。更好的有机颗粒是聚四氟乙烯细粉。

此处可用的无机材料包括金属及非金属元素的碳化物、硅化物、氮化物、硫化物和氧化物。

在碳化物、硅化物和氮化物中,碳化硅(SiC),氮化铝(AlN),氮化硼(BN)和磷化硼(BP)是优选的,因为它们有高的绝缘性和化学稳定性。特别地,使用以氧化铍(BeO)、铍或氮化硼作为烧结助剂得到的碳化硅是优选的。

硫属化物中优选的是氧化物。优选的是,所用的氧化物难以被氧化和还原。氧化物的例子包括三氧化二铝,六氧化四砷,三氧化二硼,氧化钡,氧化铍,氧化钙,氧化锂,氧化钾,氧化钠,三氧化二铟,氧化镁,五氧化二锑,二氧化硅,氧化锶和四氧化锆。在这些氧化物中特别优选的是三氧化二铝,氧化钡,氧化铍,氧化钙,氧化钾,氧化钠,氧化镁,二氧化硅,氧化锶和四氧化锆。这些氧化物可以单独使用或组合使用。优选的复合氧化物包括富铝红柱石($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$),滑石($\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$),镁橄榄石($2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$)和堇青石($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$)。

绝缘的无机化合物颗粒可以在控制条件下制成或研磨成优选的颗粒大小 $0.1\sim 20\ \mu\text{m}$,特别优选 $0.2\sim 15\ \mu\text{m}$ 。

保护层是由这些导电颗粒和/或基本上不导电的颗粒和粘合剂构成。粘合剂可以使用将在后面描述的用于制备电极材料混合物的粘合剂。关于颗粒和粘合剂的比例方面,颗粒占颗粒和粘合剂总重量的比例优选为 $40\%\sim 96\%$ (重量),更优选为 $50\%\sim 94\%$ (重量)。

用于制备本发明的非水二次电池的其它材料和其制备过程将进一步描述如下。

被装配到本发明的非水二次电池中的阳极或阴极,可以通过将

阳极材料混合物或阴极材料混合物涂到集电器上制成。阳极或阴极材料混合物可以包括阳极活性材料或阴极材料，并将导电剂、粘合剂、分散剂、填料、离子导电剂、压力强度剂或各种添加剂结合进其中。

此处可用的阴极材料是含碳化合物，或过渡金属或金属或周期表VII~XI族的半金属的氧化物和/或硫属化物。

此处可用的含碳化合物可选自天然石墨、人造石墨、气相法生成碳和煅烧有机材料制得的碳。含碳材料优选含有石墨结构。含碳化合物可包括结合在其中的碳以外的其它物质，如硼，磷，氮，硫，碳化硅和碳化四硼（ B_4C ）。

本发明的阴极材料优选主要包含过渡金属或金属或周期表VII~XI族的半金属的氧化物和/或硫属化物。

本发明的阴极材料可以结合使用含碳化合物和过渡金属或周期表VII~XI族的半金属的氧化物和/或硫属化物。

特别优选的可用于此的过渡金属化合物是钒，钛，铁，锰，钴，镍，锌，钨或钼的氧化物和/或硫属化物的一种或复合物。更优选地，可使用JP-A-6-44972中描述的 $Li_pCo_qV_{1-q}O_z$ （其中p为0.1~2.5，q为0~1，Z为1.3~4.5）。

除过渡金属外的其它金属或半金属化合物包括，周期表VII~XI族的元素，即镓，硅，锡，锗，铅，铋和铊的化合物，单独或复合使用。

优选的这些化合物包括 Ga_2O_3 ， SiO ， GeO ， GeO_2 ， SnO ， SnO_2 ， SnS ， $SnSiO_3$ ， PbO ， PbO_2 ， Pb_2O_3 ， Pb_2O_4 ， Pb_3O_4 ， Sb_2O_3 ， Sb_2O_4 ， Bi_2O_3 ， Bi_2O_4 ， Bi_2O_5 和 $SnSiO_3$ 。这些化合物可以和锂氧化物以复合氧化物的形式使用。如 Li_2GeO_3 和 Li_2SnO_2 。

在电池组装中，前述的复合氧化物和/或硫属化物优选主要为无定形形态。此处术语“主要为无定形”（mainly amorphous）的意思

是当用 CuK α 射线源的 X-光衍射仪分析时有宽的分布谱带，其 2θ 值的峰值位于 $20^\circ \sim 40^\circ$ 。这样的无定形材料可以有晶体衍射线。 2θ 值位于 $40^\circ \sim 70^\circ$ 的晶体衍射线的最高强度优选不大于 2θ 位于 $20^\circ \sim 40^\circ$ 间的宽分布谱带衍射峰值的 500 倍，更优选不大于 100 倍，特别优选不大于 5 倍。最优选的，无定形材料不显示晶体衍射线。

前述的复合氧化物和/或硫属化物优选为选自硼，铝，镓，铟，铊，硅，锗，锡，铅，磷，砷，锑和铋中的三种或更多种元素的复合化合物。

特别优选的前述复合氧化物和/或硫属化物是选自硼，铝，硅，锗，锡和磷中的三种或更多种元素构成的复合化合物。这些复合化合物可包括属于周期表 I~III 族的元素或卤素，将这些元素结合在其中主要是为了改善无定形结构。

在前述的阴极材料中，特别优选的是由化学式 (1) 表示的主要包含锡的无定形组合物：



其中 M^1 表示选自铝，硼，磷，硅，锗，周期表 I~III 族的元素和卤素中的两种或更多种元素； a 表示数 $0.2 \sim 2$ ； t 表示数 $1 \sim 6$ ； u 表示不大于 0.5 的数。

在化学式 (1) 表示的化合物中更优选的是化学式 (2) 表示的化合物： $\text{S}_n\text{M}^2_b\text{O}_t\text{S}_u$ (2)

其中 M^2 表示选自铝，硼，磷，锗，周期表 I~III 族的元素和卤素中的两种或更多种元素； b 表示数 $0.2 \sim 2$ ； t 表示数 $1 \sim 6$ ； u 表示不大于 0.5 的数。

在化学式 (1) 表示的化合物中，更优选的是化学式 (3) 表示的化合物： $\text{S}_n\text{M}^3_c\text{M}^4_d\text{O}_t\text{S}_u$ (3)

其中 M^3 表示选自铝，硼，磷，硅和锗中的至少一种元素； M^4

表示选自周期表 I~III族的元素和卤素中的至少一种元素；c 表示数 0.2~2；d 表示数 0.01~1；t 表示数 1~6；u 表示不大于 0.5 的数，同时 c 和 d 满足条件 $0.2 < c+d < 2$ 。

M^3 和 M^4 都是使化学式 (3) 的化合物作为整体呈无定形态的必要元素。 M^3 是能够成为无定形态的元素。 M^3 优选组合使用铝，硼，磷，硅和锗中的两种或更多种。 M^4 是能够改善无定形材料的元素。 M^4 选自周期表 I~III族的元素和卤素，优选钾，钠，铯，镁，钙，钡，钪和氟。下标 c 是 0.2~2 的数，下标 d 是 0.01~1 的数。下标 c 和 d 满足关系 $0.2 < c+d < 2$ 。下标 t 是 1~6 的数。

本发明的无定形组合物可以经过煅烧或溶解过程，优选煅烧过程。在优选的煅烧过程实施方案中，描述于化学式 (1) 中的元素的氧化物或化合物被充分混合，然后被煅烧以获得无定形的复合物。

关于煅烧条件，其加热速率优选为 5~200°C/分钟，煅烧温度优选为 500~1500°C，煅烧时间优选为 1~100 小时，冷却速率优选为 2~10⁷°C/分钟。

此处术语“加热速率” (heating rate) 的意思是从煅烧温度的 50% (°C) 到煅烧温度的 80% (°C) 的平均升温速率。此处术语“冷却速度” (cooling rate) 的意思是从煅烧温度的 80% (°C) 到煅烧温度的 50% (°C) 的平均降温速率。

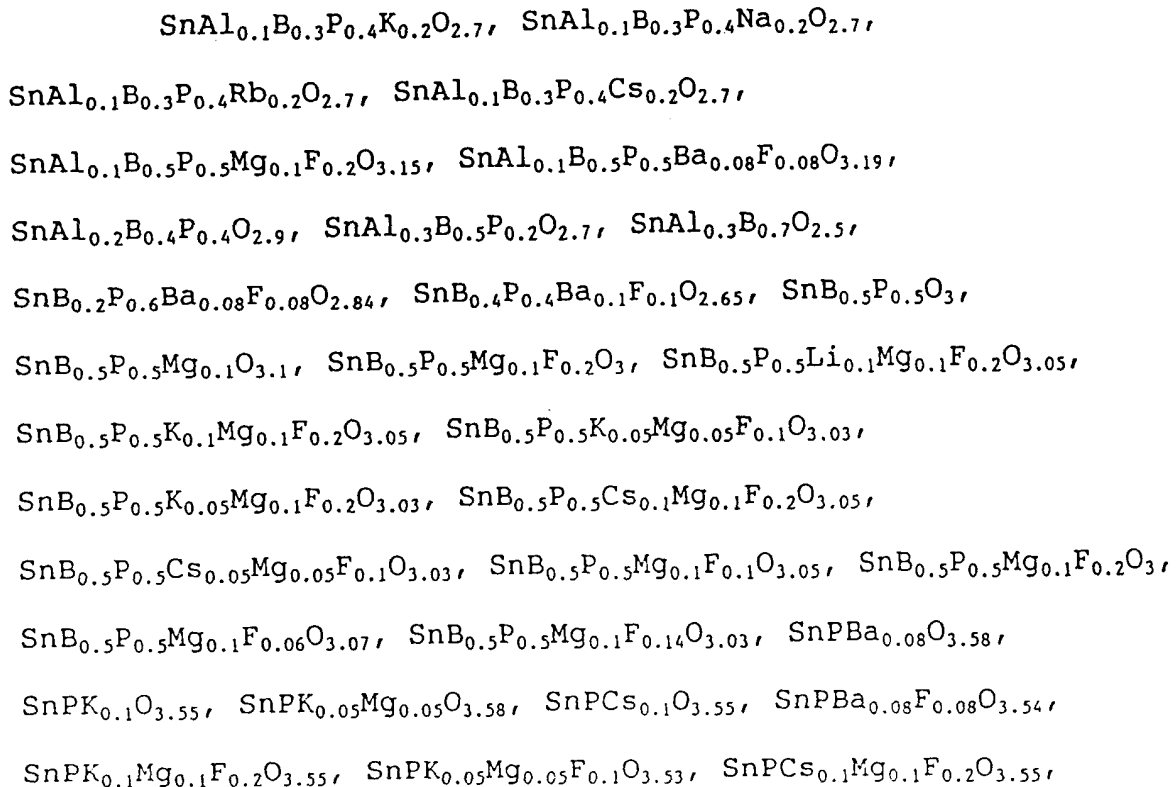
煅烧材料的冷却可以在煅烧炉内进行，或者将其从煅烧炉内取出，然后放入水中来实现。作为替代的方法，也可以使用如“Ceramics Processing”, Gihodo Shuppan, 1987, 217 页描述的超速冷却方法，如枪法 (gun method)，锤砧法 (Hammer-Anvil method)，拍法 (Slap method)，气雾法 (gas atomizing method)，等离子体喷雾法 (plasma spray method)，离心快速冷却法和熔垂法 (melt drag method)。并且“New Glass Handbook”, Maruzen, 1991, 172 页中描述的单辊法和双辊法也可用来冷却煅烧材料。在煅烧过程中原料会熔化的情况下，

煅烧过的材料可以在煅烧过程中被不断地取出，同时不断补充原料。在这种情况下，在煅烧过程中搅拌熔化的材料是优选的。

煅烧气氛优选为含氧量不大于5%（体积）的气体，更优选为惰性气体。惰性气体包括氮气，氩气，氦气，氖气和氙气。最优选的惰性气体是纯氩气。

用于本发明阴极材料的平均颗粒大小优选为0.1~60 μm。为了提供预定的颗粒大小，可使用众所周知的研磨器或粒度分级器。例如，可使用研钵，球磨机，砂磨机，振动球磨机，卫星式球磨机（satellite ball mill），行星式球磨机（planetary ball mill），旋转气流喷射磨或筛子。也可以选择包括在水或如甲醇的有机溶剂存在下进行研磨的湿法研磨法。为提供所需的颗粒直径，优选进行分级。对分级方法没有特殊的限制。筛子、气流分级器等都可选用。分级可以在干法或湿法中的一个或两个过程中进行。

本发明的阴极材料举例如下，但不应理解成本发明仅局限于此。



$\text{SnPCs}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.53}$, $\text{Sn}_{1.1}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.6}\text{Ba}_{0.08}\text{F}_{0.08}\text{O}_{2.94}$,
 $\text{Sn}_{1.1}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.6}\text{Li}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.05}$, $\text{Sn}_{1.1}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ba}_{0.08}\text{O}_{2.74}$, $\text{Sn}_{1.1}\text{PCs}_{0.05}\text{O}_{3.63}$,
 $\text{Sn}_{1.1}\text{PK}_{0.05}\text{O}_{3.63}$, $\text{Sn}_{1.2}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Cs}_{0.2}\text{O}_{2.9}$, $\text{Sn}_{1.2}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.6}\text{Ba}_{0.08}\text{O}_{3.08}$,
 $\text{Sn}_{1.2}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.6}\text{Ba}_{0.08}\text{O}_{3.04}$, $\text{Sn}_{1.2}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.6}\text{Mg}_{0.04}\text{Ba}_{0.04}\text{O}_{3.08}$, $\text{Sn}_{1.2}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.5}\text{Ba}_{0.08}\text{O}_{2.98}$,
 $\text{Sn}_{1.3}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Na}_{0.2}\text{O}_3$, $\text{Sn}_{1.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{3.1}$, $\text{Sn}_{1.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ba}_{0.2}\text{O}_{3.1}$,
 $\text{Sn}_{1.4}\text{PK}_{0.2}\text{O}_4$, $\text{Sn}_{1.4}\text{Ba}_{0.1}\text{PK}_{0.2}\text{O}_{4.15}$, $\text{Sn}_{1.4}\text{Ba}_{0.2}\text{PK}_{0.2}\text{O}_{4.3}$,
 $\text{Sn}_{1.4}\text{Ba}_{0.2}\text{PK}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{4.3}$, $\text{Sn}_{1.4}\text{PK}_{0.3}\text{O}_{4.05}$, $\text{Sn}_{1.5}\text{PK}_{0.2}\text{O}_{4.1}$, $\text{Sn}_{1.5}\text{PK}_{0.1}\text{O}_{4.05}$,
 $\text{Sn}_{1.5}\text{PCs}_{0.05}\text{O}_{4.03}$, $\text{Sn}_{1.5}\text{PCs}_{0.05}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{4.03}$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$,
 $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.1}\text{Ca}_{0.4}\text{O}_{3.1}$, $\text{SnSi}_{0.4}\text{Al}_{0.2}\text{B}_{0.4}\text{O}_{2.7}$,
 $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.2}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.8}$, $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{O}_{2.8}$, $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.55}$,
 $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.5}\text{O}_{4.30}$, $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.3}\text{O}_{3.25}$,
 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{O}_{2.95}$, $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{2.95}$,
 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$, $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.1}\text{O}_{3.05}$, $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.7}$,
 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{2.7}$, $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_3$, $\text{SnSi}_{0.6}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_3$,
 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{2.9}$, $\text{SnSi}_{0.8}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.85}$, $\text{SnSi}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_{2.9}$,
 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{O}_{2.8}$, $\text{SnSi}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$, $\text{SnSi}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{2.8}$, $\text{SnSi}_{0.8}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.1}$,
 $\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ca}_{0.1}\text{Rb}_{0.1}\text{O}_{2.95}$, $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ca}_{0.1}\text{Rb}_{0.1}\text{O}_{2.95}$,
 $\text{Sn}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$, $\text{Sn}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}\text{Ba}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$, $\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$,
 $\text{Sn}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Mg}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$, $\text{Sn}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Ca}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$, $\text{Sn}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}\text{Ba}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$,
 $\text{SnAl}_{0.3}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.2}\text{O}_{2.7}\text{S}_{0.01}$, $\text{SnAl}_{0.2}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{O}_{2.85}\text{S}_{0.05}$,
 $\text{SnB}_{0.2}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_{2.7}\text{S}_{0.1}$.

煅烧获得的化合物的化学式可通过诱导耦合等离子体 (ICP) 发射光谱分析来测定, 或从煅烧前后重量的差别简单计算得到。

本发明的阴极材料可包含各种元素。这些可作为掺杂剂被结合

进阴极材料的元素包括镧系金属（例如，钪，钇，铈，镧，铈，铉，铊，铋，金，汞），和各种导电化合物（例如，锑，铟和铋的化合物）。被结合进阴极材料的这样的化合物的量优选为 0~5%（摩尔）。

在此用作阳极活性材料或阴极材料的氧化物的表面可以覆盖与该氧化物化学式不同的氧化物。表面氧化物优选含有即可溶于酸性材料又可溶于碱性材料的化合物。有高导电性的金属氧化物是优选的。这样的金属氧化物包括二氧化铅，三氧化二铁，二氧化锡，二氧化铟和氧化锌。这些氧化物优选在其中包含掺杂剂（例如，与前述金属有不同化学价态的金属氧化物，卤素）。特别优选的这些金属氧化物包括二氧化硅，二氧化锡，三氧化二铁，氧化锌和二氧化铅。以阳极活性材料或阴极材料的重量计，用在前述表面处理中的金属氧化物的量优选为 0.1~10%（重量），特别优选为 0.2~5%~（重量），最优选为 0.3~3%（重量）。

另外，阳极活性材料或阴极材料的表面可以被修饰。例如，金属氧化物的表面可以用酯化剂、螯合剂、导电高分子化合物，聚环氧乙烷等等进行处理。

用于本发明的阳极活性材料可以是能够可逆地嵌入/脱出锂离子的过渡金属氧化物。特别地，含锂过渡金属氧化物是优选的。优选的可用于此作为阳极活性材料的含锂过渡金属氧化物包括含锂的钛，钒，铬，锰，铁，钴，镍，铜，钼和钨的氧化物。过渡金属还可以与除锂外的其它碱金属（周期表中 IA 和 II A 族的元素），和/或铝，镓，铟，锗，锡，铅，锑，铋，硅，磷，硼等混合。这些被结合进来的元素的量优选为过渡金属的 0~30%（摩尔）。

在本发明的一个优选实施方案中，用作阳极活性材料的含锂过渡金属氧化物是这样获得的：以总摩尔比率 0.3~2.2 将锂化合物与过渡金属化合物（过渡金属为选自钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、钼和钨中的至少一种）混合，然后处理该混合物。

在本发明的一个特别优选的实施方案中，用作阳极活性材料的含锂过渡金属氧化物是这样获得的：以总摩尔比率 0.3~2.2 将锂化合物与过渡金属化合物（过渡金属为选自钒，铬，锰，铁，钴和镍的至少一种）混合，然后处理该混合物。

用作阳极活性材料的特别优选的含锂过渡金属氧化物是 Li_xQO_y （其中 Q 主要由包含了钴，锰，镍，钒和铁中至少之一的过渡金属构成，x 为 0.2~1.2 的数，y 为 1.4~3 的数）。除过渡金属外，Q 还包括铝，镓，铟，锗，锡，铅，铋，铌，硅，磷，硼等。结合进 Q 的这些元素的量优选为过渡金属量的 0~30%（摩尔）。

优选的用作阳极活性材料的含锂金属氧化物包括 Li_xCoO_2 ， Li_xNiO_2 ， Li_xMnO_2 ， $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ ， $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_z$ ， $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{Fe}_{1-b}\text{O}_2$ ， $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ， $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Co}_{2-c}\text{O}_4$ ， $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Ni}_{2-c}\text{O}_4$ ， $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{V}_{2-c}\text{O}_2$ ， $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Fe}_{2-c}\text{O}_4$ ， $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{B}_{1-b}\text{O}_2$ ， $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{Si}_{1-b}\text{O}_2$ ， $\text{Li}_{2x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 和 MnO_2 的混合物， $\text{Li}_{2x}\text{Mn}_2\text{O}_3$ 和 MnO_2 的混合物和 $\text{Li}_{2x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{2x}\text{MnO}_3$ 和 MnO_2 的混合物（其中 x 为 0.02~1.2 的数，a 为 0.1~0.9 的数，b 为 0.8~0.98 的数，c 为 1.6~1.96 的数，z 为 2.01~5 的数）。

优选的用于此作为阳极活性材料的含锂金属氧化物包括 Li_xCoO_2 ， Li_xNiO_2 ， Li_xMnO_2 ， $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ ， $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{Q}_z$ ， $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{Fe}_{1-b}\text{O}_2$ ， $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ， $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Co}_{2-c}\text{O}_4$ ， $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Ni}_{2-c}\text{O}_4$ ， $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{V}_{2-c}\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Fe}_{2-c}\text{O}_4$ （其中 x 为 0.02~1.2 的数，a 为 0.1~0.9 的数，b 为 0.8~0.98 的数，c 为 1.6~1.96 的数，z 为 2.01~2.3 的数）。

最优选的用作阳极活性材料的含锂过渡金属氧化物包括 Li_xCoO_2 ， Li_xNiO_2 ， Li_xMnO_2 ， $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ ， $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ， $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{Q}_z$ （其中 x 为 0.02~1.2 的数，a 为 0.1~0.9 的数，b 为 0.9~0.98 的数，z 为 2.02~2.3 的数。）前述 x 的值是在充电和放电之前确定的数值，而电池的充电或放电会使 x 值改变。

阳极活性材料的制备过程包括，混合锂化合物和过渡金属化合

物，然后锻烧该混合物或利用溶解反应。特别地，锻烧过程是优选的。用于本发明的锻烧温度可以是使本发明的混合物部分分解和熔化的温度，优选为 250~2000℃，特别优选 350~1500℃。在锻烧过程中，材料优选在 250~900℃ 的温度下进行锻烧。锻烧时间优选 1~72 小时，更优选 2~20 小时。原料的混合方法既可采用干法过程，又可采用湿法过程。这样锻烧的材料可在 200~900℃ 的温度下退火。

锻烧气氛没有特殊的限制。氧化气体或还原气体都可以采用。这样的气体包括空气，含预定浓度氧的气体，氢气，一氧化碳，氮气，氩气，氦气，氙气和二氧化碳。

在制备本发明的阳极活性材料过程中，用来将锂离子以化学法嵌入过渡金属氧化物的方法优选采用包括使金属锂、锂合金或丁基锂与过渡金属氧化物反应的方法。

对用于本发明的阳极活性材料的平均颗粒大小无特殊限制，但是优选 0.1~50 μm。对阳极活性材料的比表面积无特殊限制，但是优选 0.01~50m²/g (BET 法测定)。5g 阳极活性材料与 100ml 蒸馏水配成的溶液的清液层的 pH 值优选为 7~12。

为提供预定的颗粒大小，可采用众所周知的研磨器或粒度分级器。例如，可采用研钵，球磨机，振动球磨机，振动磨，卫星式球磨机，行星式球磨机，旋转气流喷射磨或筛子。

锻烧获得的阳极活性材料在使用前可以用水，酸性水溶液，碱性水溶液或有机溶剂洗涤。

用于本发明的阴极材料和阳极活性材料的优选组合是以化学式 (1) 表示的化合物与 Li_xCoO_2 ， Li_xNiO_2 ， $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ ， Li_xMnO_2 ， $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 或 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_z$ (其中 x 为 0.02~1.2 的数，a 为 0.1~0.9 的数，b 为 0.9~0.98 的数，z 为 2.02~2.3 的数) 的组合。这样的组合可提供一种非水二次电池，该电池能够在高放电电压下放电，并显示高容量和优越的充电-放电循环性能。

结合进本发明的阴极材料中的锂的量为 3~10 当量。以此值为基础决定锂与阳极活性材料的比率。这样决定的比率优选为 0.5~2 倍。当锂源不是阳极活性材料时（例如是金属锂，锂合金，丁基锂），所用的阳极活性材料的量是基于阴极材料中脱出的锂的当量决定的。在这种情况下，这样决定的比率仍优选为 0.5~2 倍。

电极材料混合物可包括导电剂，粘合剂，填料等。导电剂可采用任何在装配好的电池内不会发生化学变化的导电材料。通常，可单独或混合使用导电材料，如天然石墨（例如，片状石墨，鳞状石墨，土状石墨），人造石墨，炭黑，乙炔黑，Ketjen 黑，碳纤维，金属（例如，铜，镍，铝，银）粉，金属丝和聚亚苯基衍生物。在这此导电材料中，特别优选的是石墨和乙炔黑的组合物。如果结合进的导电材料是炭黑或石墨，则其用量优选为 1~50%（重量），更优选为 2~30%（重量），特别优选为 2~15%（重量）。

通常使用的粘合剂是多糖，热塑性树脂和有橡胶弹性的聚合物，例如淀粉，聚乙烯醇，羧甲基纤维素，羟丙基纤维素，再生纤维素，二乙酰基纤维素，聚氯乙烯，聚乙烯吡咯烷酮，四氟乙烯，聚偏氟乙烯，聚乙烯，聚丙烯，三元乙丙橡胶（EPDM），硫化三元乙丙橡胶，丁苯橡胶，聚丁二烯，氟橡胶和聚环氧乙烷，可单独或混合使用。如果使用具有能与锂反应的官能团的化合物，如多糖，则优选加入如异氰酸酯类化合物以使该官能团失活。粘合剂的加入量优选为 1~50%（重量），特别优选为 2~30%（重量）。

填料可采用任何在装配好的电池内不发生化学变化的纤维材料。通常，可使用纤维状的如聚丙烯和聚乙烯的聚烯烃、玻璃、碳等。对结合进的填料量无特殊限制，但优选为 0~30%（重量）。

为在非水二次电池中使用本发明的阴极材料，将含有本发明的化合物的以水分散的阴极材料混合物浆料涂在集电器上，然后干燥。水分散的电极材料混合物浆料的 PH 值为 5~10，优选为 6~9。另

外，水分散浆料的温度被保持在 5°C 到低于 80°C 。浆料优选在制成后 7 天内涂于集电器上。

隔板可采用绝缘的微孔材料或绝缘的孔隙材料，要求具有大的离子渗透性和机械强度。为提高安全性，隔板需要能够在不低于 80°C 的温度下封闭其孔隙，从而将电阻率提高到足以切断电路的范围内。这些孔隙被封闭的温度优选为不低于 90°C 到不高于 180°C ，更优选为不低于 110°C 到不高于 170°C 。

形成孔隙的方法依所用材料的种类而定。然而实际上，任何已知方法都可采用。如果是多孔膜，则孔的形状通常为圆形或椭圆形。孔的大小为 $0.05\sim 30\ \mu\text{m}$ ，优选为 $0.1\sim 20\ \mu\text{m}$ 。作为可替代的方法，孔的形状可以是棒状或无定形的，如拉伸法，析相法或其它方法所形成的那样。如果是布，则孔隙在纤维间形成，并因此由纺织或非纺织的制造方法决定。隔板材料的孔隙率，即孔隙的百分比为 $20\sim 90\%$ ，优选为 $35\sim 80\%$ 。

本发明的隔板为微孔膜或纺织或非纺织织物，其厚度为 $5\sim 100\ \mu\text{m}$ ，优选为 $10\sim 80\ \mu\text{m}$ 。

本发明的隔板优选含有至少 20% （重量）的乙烯，特别优选不低于 30% （重量）。除乙烯外隔板中的组分实例包括丙烯、丁烯、己烯、氟化乙烯、氯乙烯、乙酸乙烯酯和缩醛化乙烯醇。在这些组合中特别优选的是丙烯和氟化乙烯。

微孔膜优选使用由聚乙烯、乙烯-丙烯共聚物或乙烯-丁烯共聚物制成的膜。另外，聚乙烯和聚丙烯或聚乙烯和聚四氟乙烯可以被混合并溶解以制备所需的微孔膜。

非纺织或纺织织物优选使用聚乙烯纤维，乙烯-丙烯共聚物纤维，乙烯与丁烯-1 共聚物纤维，乙烯-甲基丁烯共聚物纤维，乙烯-甲基戊烯共聚物纤维，聚丙烯纤维或聚四氟乙烯纤维的纺织织物，纤维直径为 $0.1\sim 5\ \mu\text{m}$ 。

前述隔板可由单一材料或复合材料制成。特别优选的是两层或更多层具有不同孔径，孔隙率和孔封闭温度的微孔膜的层压物，或者不同形式材料的复合物，如微孔膜和非纺织织物的复合物，微孔膜，纺织织物，非纺织织物和纸的复合物。

本发明的隔板可包括无机纤维，如玻璃纤维和碳纤维，或颗粒状无机材料，如二氧化硅，沸石，氧化铝和滑石颗粒。本发明的隔板可用表面活性剂处理其孔隙或表面，以提供其亲水性。

电池内的电解质包括至少一种非质子有机溶剂和一种或多种可溶解于其中的锂盐。这些有机溶剂的实例包括碳酸亚丙酯，碳酸亚乙酯，碳酸亚丁酯，碳酸二甲酯，碳酸二乙酯， γ -丁内酯，1,2-二甲氧基乙烷，四氢呋喃，2-甲基四氢呋喃，二甲亚砜，1,3-二氧戊环，甲酰胺，二甲基甲酰胺，二氧戊环，乙腈，硝基甲烷，甲酸甲酯，乙酸甲酯，丙酸甲酯，丙酸乙酯，磷酸三酯，三甲氧基甲烷，二氧戊环衍生物，环丁砜，3-甲基-2-咪唑烷酮，碳酸亚丙酯衍生物，四氢呋喃衍生物，乙醚和1,3-丙磺酸内酯。在这些有机溶剂中，优选的是碳酸酯。在这些碳酸酯中，更优选的是碳酸亚丙酯，碳酸亚乙酯，碳酸亚丁酯，碳酸二甲酯和碳酸二乙酯。

可溶解于这些非质子溶剂的锂盐实例包括 LiClO_4 ， LiBF_4 ， LiPF_6 ， LiCF_3SO_3 ， LiCF_3CO_2 ， LiAsF_6 ， LiSbF_6 ， $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ ，低级脂肪族羧酸锂， LiAlCl_4 ， LiCl ， LiBr ， LiI ，氯硼烷锂和四苯基硼酸锂。在这些锂盐中，特别优选的是 LiClO_4 ， LiBF_4 ， LiPF_6 和 LiCF_3SO_3 。

特别地，包括结合在碳酸亚丙酯或碳酸亚乙酯与1,2-二甲氧基乙烷和/或碳酸二乙酯混合物中的 LiCF_3SO_3 ， LiClO_4 ， LiBF_4 和/或 LiPF_6 的电解质溶液是优选的。

对电池中电解质溶液的量无特殊限制。然而实际上，阳极活性材料或阴极材料的量，或电池的大小决定了电解质溶液的使用量。电解质的浓度优选为 0.2~3mol/l 电解质溶液。将电解质溶液注进电

池的温度优选为-20~50℃，更优选为-20~40℃，特别优选为-10~30℃。在将电解质溶液注进电池的过程中，优选将电解质溶液和电池筒都冷却。

除电解质溶液外，可使用下列固体电解质。固体电解质可分为两类，即无机固体电解质和有机固体电解质。无机固体电解质是广为所知的锂的氮化物，卤化物和含氧酸盐。在这些化合物中特别优选的是 Li_3N ， LiI ， Li_5NI_2 ， $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ ， LiSiO_4 ， $\text{LiSiO}_4\text{-NiI-LiOH}$ ， $x\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-(1-x)Li}_4\text{SiO}_4$ ， Li_2SiS_3 和磷硫化物。

可用的有机固体电解质的实例包括聚环氧乙烷衍生物，含该类衍生物的聚合物，聚环氧丙烷衍生物，含该类衍生物的聚合物，含离子离解基的聚合物，含离子离解基的聚合物与前述的非质子电解质溶液的混合物和磷酸酯聚合物。

聚丙烯腈可加于电解质溶液。另外，无机固体电解质和有机固体电解质的结合使用已被公开。

众所周知，将下列化合物结合进电解质可提高电池的放电或充电—放电性能。这样的化合物实例包括吡啶，亚磷酸三乙酯，三乙醇胺，环醚，乙二胺，甘醇二甲醚，六磷酸三酰胺，硝基苯衍生物，硫，醌亚胺染料，N—取代咪唑烷酮与 N，N'—取代咪唑啉酮的组合物，乙二醇二烷基醚，季铵盐，聚乙二醇，吡咯，2—甲氧基乙醇，三氯化铝，用作电极活性材料的导电高分子的构成单体，三亚乙基磷酰胺，亚磷酸三烷基酯，吗啉，含羰基的芳香化合物，六甲基磷酸三酰胺与 4—烷基吗啉的组合物，双环叔胺，油（JP—A—62—287，580），季磷盐和叔铈盐。

电解质溶液可包括含卤素溶剂，如四氯化碳和一氯三氟乙烯，以使其具有阻燃性。另外，电解质溶液可包括二氧化碳气体在其中，以使其可在高温下保存。阳极活性材料混合物或阴极材料混合物中可包括电解质溶液。已知阳极活性材料混合物或阴极材料混合物中

可包括前述的离子型导电高分子或硝基甲烷或电解质。

阳极和阴极的集电器可采用任何在装配好的电池中不发生化学变化的导电材料。对于阳极，可使用例如不锈钢，镍，铝，钛，碳等。除这些材料外，也可以使用经碳、镍、钛或银进行了表面处理的铝或不锈钢。特别地，铝或铝合金是优选的。

对于阴极，可使用不锈钢，镍，铜，钛，铝，碳等。除这些材料外，还可使用经碳，镍，钛或银进行了表面处理的铜或不锈钢，或 Al-Cd 合金。特别地，铜或铜合金是优选的。这些材料的表面可以被氧化。这些材料优选进行表面处理以使集电器的表面变得粗糙。至于集电器的形状，它可以是箔片状，薄膜状，片状，网状，冲压出的形状，或成型的产品如格架形，多孔形，泡沫和纤维组。对集电器的厚度无特殊限制。然而实际上，厚度可为 $1\sim 500\ \mu\text{m}$ 。

电池的形状可以是币形，钮扣形，片形，圆柱形，平板形和长方形中的任意一种。如果电池的形状是币形或钮扣形，则阳极活性材料和阴极材料化合物通常被压缩成丸片形。这些丸片的厚度和直径依电池的大小而定。如果电池的形状是片形、圆柱形或长方形，则阳极活性材料混合物和阴极材料混合物通常被涂于集电器上，干燥，然后压缩。可采用任何变通的涂覆方法将该混合材料涂于集电器上。

这样的涂覆方法实例包括可逆辊涂法（reverseroll coating method），直辊涂法（direct-roll coating method），叶片涂法（blade coating method），刀涂法（knife coating method），挤涂法（extrusion coating method），幕涂法（curtain coating method），板涂法（gravure coating method），棒涂法（bar coating method），浸涂法（dip coating method）和挤压涂法（squeeze coating method）。在这些涂覆方法中，优选的是叶片涂法，刀涂法和挤涂法。涂覆速率优选为 $0.1\sim 100\text{m/min}$ 。涂覆方法可依材料混合物的溶液物理特性和干燥状况适

当选择以使涂覆层具有优异的表面状况。涂覆可以涂完一面再涂另一面，或同时涂覆两面。涂覆可以是连续的，间断的或呈条纹状的。涂层的厚度，长度和宽度依电池的大小而定。然而实际上，在干燥和压缩状态下，在集电器的一面上的涂层厚度优选为 $1\sim 2000\ \mu\text{m}$ 。

丸或片材的干燥或脱水可由任何通常使用的方法来完成。特别优选单独或组合使用热空气，真空，红外线，远红外线，电子射线和低湿度空气。干燥或脱水温度优选 $80\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ ，特别优选 $100\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ 。从循环性能的观点看，整个电池的水含量优选不大于 2000ppm ，并且阳极材料混合物，阴极材料混合物和电解质中的水含量均优选不大于 500ppm （基于整个电池的重量）。丸或片的压缩可采用任何通常使用的方法来实现，特别优选模压法或压延法。对压缩压力无特殊限制，然而实际上，优选为 $0.2\sim 3\ \text{t/cm}^2$ 。压延优选在速率为 $0.1\sim 50\text{m/min}$ ，温度为室温至 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下进行。阴极片的宽度与阳极片的宽度之比优选为 $0.9\sim 1.1$ ，特别优选为 $0.95\sim 1.0$ 。阳极活性材料含量与阴极材料含量之比依材料混合物的种类或配方而定，因此无法限定。然而实际上，可以从体积、循环性能和安全性的角度考虑确定一个较佳值。

前述的材料混合物片和隔板被层压后，该层压物被以卷状或折叠状插进电池筒中，使其与筒实现电连接。该电池筒然后被填进电解质溶液。然后用密封板密封该筒以形成一节电池。可采用一种防爆阀作为密封板。除防爆阀外，可提供电池以各种已知的防爆措施，例如，保险丝，双金属，PTC 元件等可被用来预防过量电流。为应付电池内部压力的上升，除防爆阀外，可在电池上刻上凹槽。作为替代的办法，可使密封垫或密封板带有裂痕。另外，电池可被设计成在紧急情况下电池元件从导板处裂开。还有，充电器可装配或连接一个保护回路，以对抗过度充电或过度放电。

作为过度充电的对抗措施，可在电池上装配一个系统，通过该

系统的作用，电池内部压力的升高会切断电路。为达到此目的，电解质或电解质材料混合物可包括一种使电池内部压力升高的化合物。能用于升高电池内部压力的化合物包括碳酸盐，如 Li_2CO_3 ， LiHCO_3 ， Na_2CO_3 ， NaHCO_3 ， CaCO_3 和 MgCO_3 。

电池筒或导板可采用导电金属或合金。这样的金属或合金实例包括金属，如铁、镍、钛、铬、钼、铜和铝，以及它们的合金。电池盖、筒、片和导板的焊接可采用任何周知的方法来完成（如，直流或交流电焊，激光焊接、超声波焊接）。密封剂可采用任何已知的化合物，如沥青或其混合物。

本发明的非水二次电池的应用无特殊限制。如果装在电器中，本发明的非水二次电池可用于彩色个人计算机，黑白个人计算机，笔触型个人计算机，袖珍（掌上）个人计算机，笔记本文字处理器，袖珍文字处理器，电子游戏机，移动电话，无绳电话接收器，呼叫器（pager），便携终端，便携传真机，便携复印机，便携打印机，立体声耳机，电视电影（video movie），液晶电视，便携吸尘器，便携 CD，迷你光盘机，电动剃须刀，电子翻译机，汽车电话，无线电收发机，电动工具，电子记事本，电子计算器，记忆卡，录音机，收音机，应急电源等。本发明的非水二次电池的其它应用包括汽车，电动汽车，电动马达，灯，玩具，游戏机，道路监视器，电烫斗，手表，闪光灯，照相机和医疗装置（例如，电子心脏定调器，助听器，肩按摩器）。另外，本发明的非水二次电池可用于各种军事和宇航用途。而且，本发明的非水二次电池可与太阳能电池组合使用。

本发明的优选组合是前述化学材料中的优选组分与电池部件的组合。特别优选的组合包括以选自 Li_xCoO_2 ， Li_xNiO_2 ， Li_xMnO_2 和 Li_xMnO_4 （其中 $x=0.02\sim 1.2$ ）中的至少之一作为阳极活性材料并以乙炔黑作为导电剂的组合。

阳极集电器由不锈钢或铝制成，其形状为网状，片状，箔状，

格架形等。阴极材料优选采用的化合物含有至少一种下列物质：锂金属，锂合金（Li-Al），含碳化合物，氧化物（ LiCoVO_4 ， SnO_2 ， SnO ， SiO ， GeO_2 ， GeO ， SnSiO_3 ， $\text{SnSi}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.3}\text{O}_{3.2}$ ），硫化物（ TiS_2 ， SnS_2 ， SnS ， GeS_2 ， GeS ）等。阴极集电器由不锈钢或铜制成，其形状为网状，片状，箔状，格架形等。与阳极活性材料混合物或阴极材料混合物共用的化合物可包括用作导电剂的含碳材料，如乙炔墨和石墨。粘合剂可采用含氟热塑性化合物，如聚偏氟乙烯和聚氟乙烯，和弹性体，如含丙烯酸的聚合物，丁苯橡胶和乙丙三元共聚物，它们可单独或混合使用。作为电解溶液，优选将环状或非环状碳酸酯，如碳酸亚乙酯，碳酸二乙酯和碳酸二甲酯与酯类化合物，如乙酸乙酯组合使用。支持电解质可使用 LiPF_6 ，优选与锂盐如 LiBF_4 和 LiCF_3SO_3 组合使用。隔板优选由聚丙烯或聚乙烯单独或组合制成。电池形状可以是圆柱形，平板形和长方形的任意一种。优选提供一种电池在出现故障时的安全措施（例如，内压释放型防爆阀，电流切断型防爆阀，在高温时提高电阻率的隔板）。

实施例

本发明将在下列实施例中进一步描述，但不应理解成本发明仅局限于此。

实施例 1:

将作为阴极材料的 86 份（重量） $\text{SnB}_{0.2}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_{2.8}$ （平均粒径： $7.5\ \mu\text{m}$ ）与作为导电剂的 3 份（重量）乙炔黑和 6 份（重量）石墨被混合在一起。然后向混合物中加入 4 份（重量）聚偏氟乙烯和 1 份（重量）羧甲基纤维素作为粘合剂。用水作介质捏合该混合物得到阴极材料混合物淤浆。用挤涂机将该淤浆涂覆于 $10\ \mu\text{m}$ 厚的铜箔的两面，然后经干燥获得阴极化合物片。

随后，用水作介质捏合 79 份（重量） α -氧化铝，18 份（重量）石墨和 3 份（重量）羧甲基纤维基，得到辅助层淤浆。该淤浆被涂

于前述的阴极材料混合物片上，干燥，然后用压延机进行模压制备出带状阴极片前体，厚度 $98\ \mu\text{m}$ ，宽度 55mm ，长度 520mm 。

将镍导板点焊到阴极片前体上，然后在 230°C ，在露点不高于 -40°C 的空气中，脱水干燥 30 分钟。

将厚度为 $40\ \mu\text{m}$ ，大小为 $20\text{mm}\times 50\text{mm}$ 的 12 片锂箔（纯度 99.5%）压于前述片材的两边。压缩过程包括将锂箔转移到一个直径为 300mm 的聚乙烯辊上，然后用 $5\text{Kg}/\text{cm}^2$ 的压力同时将锂箔加到片材的两边。阴极片上锂箔的覆盖率为 40%。

混合 87 份（重量）作为阳极活性材料的 LiCoO_2 和用作导电剂的 3 份（重量）乙炔黑和 6 份（重量）石墨。然后向该混合物中加入用作粘合剂的 3 份（重量）Nipol 820B（可从 Nippon Zeon Co., Ltd. 购得）和 1 份（重量）羧甲基纤维素。然后用水作介质捏合该混合物得到阳极材料混合物淤浆。

用挤涂机将该淤浆涂覆于 $20\ \mu\text{m}$ 厚的铝箔两边，干燥后，用压延机模压制成带状的阳极片（1），其厚度为 $260\ \mu\text{m}$ ，宽度为 53mm ，长度为 445mm 。将一个铝导板焊于该阳极片的一端，然后在 230°C ，在露点不高于 -40°C 的干燥空气中，脱水干燥 30 分钟。

将经过热处理的阳极片（1）、微孔聚乙烯/聚丙烯膜隔板（3）、阴极片（2）和隔板（3）按此顺序层压到一起，并将该层压物呈螺旋形卷起。

将该卷起的层压物放入一个底端封闭的圆柱形的镀镍铁电池筒（4）中，该电池筒起阴极接头的作用。然后将 $1\text{mol}/\text{l}$ 的 LiPF_6 溶液（在 2: 8（重量）的碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯混合物中）作为电解质注进电池筒中，同时电池筒被冷却到 0°C 。电池的开口端用有阳极接头的电池盖（5）盖紧，并有密封垫（6）置于其间，这样制得圆柱状电池，其高度为 65mm ，外径为 18mm ，如图 1 所示。其阳极接头（5）已经事先用导线连接在阳极片（1）上。电池筒（4）事先

用导线连接在阴极片上。标号（7）指防爆阀。

将密封起的电池在 3℃陈化 2 小时，在 25℃陈化 15 小时，在 25℃用 0.4mA/cm² 的电流密度恒电压充电至 3.1V，然后在 50℃陈化 2 周。开始陈化 3 天后，电池开路电压显示为 2.58V。

陈化结束后，将电池在 1mA/cm² 的电流密度下充电到 4.1V，然后在 1mA/cm² 的电流密度下放电至 2.8V。为确定电池的充电—放电量，在 1mA/cm² 的电流密度下充电至 4.1V，然后在 0.5mA/cm² 的电流密度下放电至 2.8V。然后在 2.5mA/cm² 的电流密度下，2.8~4.1V 的电压范围内，对电池进行循环试验。然后测量电池的容量比（即，经过 300 次循环后的放电容量与初始放电容量之比）。结果列于表 1（电池 1）。类似地，对电池 2~12，a，b，c 和 d 在表 1 所示条件下进行试验，结果列于表 1。

表 1 中术语“预充电”是指前述的充电过程

表1

预充电条件

电池号 No.	预充电前的陈化 时间 (25°C)	预充电前的热 陈化条件	处理电压 (v)	电流值 (mA/cm ²)	充电时间 (h)	预充电起3天后的电 池开路电压 (v)	放电容量 (mAh)	循环300次后 的容量比 (B)
1	15	-	3.1	0.4	2	2.58	1,600	81
2	75	-	3.1	0.4	2	2.53	1,585	82
3	15	50°C/48h	3.1	0.4	2	2.61	1,610	84
4	15	-	3.4	0.4	2	3.01	1,560	79
5	15	-	2.2	0.4	2	1.70	1,490	75
6	15	-	3.7	0.4	4	3.41	1,425	75
7	15	-	3.1	0.1	2	2.55	1,625	83
8	15	-	3.1	1.2	2	2.60	1,590	78
9	15	-	3.1	2.7	2	2.85	1,610	75
10	240	-	3.1	0.4	2	2.41	1,570	80
11	480	-	3.1	0.4	2	2.28	1,555	79
12	1	-	3.1	0.4	2	2.55	1,595	75
a	-	-	-	-	-	0.85	1,375	70
b	0.5	-	1.7	0.4	2	1.35	1,400	71
c	15	-	1.1	0.2	2	0.91	1,390	70
d	15	-	4.1	2.7	1	3.85	1,480	65

实施例 2

按实施例 1 的同样程序进行到电池密封步骤。之后，将电池在 0℃陈化 2 小时，在 25℃陈化 15 小时。然后在 25℃，在 0.75mA/cm² 的电流密度下，2.7~3.1V 的电压范围内，对电池循环试验 50 次（恒电压充电和恒电压—电流放电被结合使用）。从陈化起 3 天后，电池开路电压显示为 2.85V（电池 1）。

然后，将这样处理过的电池按实施例 1 中同样的方式进行评价。结果列于表 2。

类似地，对电池 2~12，a，b，c 和 d 在表 1 所示条件下进行试验，结果列于表 2。

表 2 中术语“预充电”是指前述的充电过程。

表2

预充电条件

电池号 No.	预充电前的		预充电前的热 处理条件	充电电压 (v)	放电电压 (v)	电流值 (mA/cm ²)	循环次数	预充电3天后电池的		循环300次后 的容量比 (%)
	陈化时间 (25℃)	开路电压 (v)						放电容量 (mAh)		
1	15	-	-	3.1	2.7	0.75	50	2.85	1,610	83
2	75	-	-	3.1	2.7	0.75	50	2.88	1,595	83
3	15	50°C/72h	-	3.3	2.5	0.75	50	2.95	1,600	81
4	15	-	-	2.5	1.8	0.75	50	2.30	1,580	80
5	15	-	-	1.8	1.2	0.75	100	1.51	1,550	75
6	15	-	-	3.5	3.0	0.75	50	3.28	1,520	80
7	15	-	-	3.1	2.7	0.25	50	2.77	1,600	80
8	15	-	-	3.1	2.7	2.7	50	2.70	1,570	81
9	15	-	-	3.1	2.7	0.75	150	2.88	1,610	82
10	15	-	-	3.1	2.8	0.5	10	2.80	1,575	79
11	240	-	-	3.2	2.5	0.75	100	2.91	1,600	78
12	2	50°C/2h	-	3.1	2.7	0.75	50	2.78	1,570	80
a	15	-	-	1.6	1.0	0.75	50	1.35	1,490	72
b	15	-	-	1.2	0.5	0.75	50	0.82	1,380	78
c	15	-	-	4.1	2.5	5.0	50	3.90	1,495	68
d	15	-	-	4.1	3.8	0.75	750	3.92	1,310	67

实施例 3

除使用 $\text{SnB}_{0.2}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_{2.7}\text{S}_{0.02}$ (平均粒径: $6.8\ \mu\text{m}$) 作为阴极材料外, 用实施例 1 的同样方式制备电池。然后对这样制得的电池进行预充电。之后, 按实施例 1 的同样方式对电池进行评价。结果列于表 3 (电池 15)。

类似地, 对电池 2~6, a 和 b 在表 3 所示条件下进行试验, 结果列于表 3。

实施例 4

按实施例 1 的同样程序进行到电池密封步骤。这样制得的电池在 3°C 陈化 2 小时, 在 25°C 陈化 15 小时, 在表 4 所示条件下于 25°C 恒电量充电, 然后在 55°C 贮存 2 周。按实施 1 的同样方式评价贮存后的电池性能, 结果列于表 4。

前述结果明确显示, 本发明的电池在陈化期内经过至少一次充电或充电—放电后的开路电压为 $2.5\sim 3.8\text{V}$, 与开路电压低于 2.5V 和高于 3.8V 的电池相比, 显示大的放电容量和优异的循环性能。

工业实用性

如上所述, 本发明能提供一种具有高的充电—放电容量、好的充电—放电循环性能和高的能量密度的非水二次电池。

表3

电池号 No.	预充电前的陈化 时间 (25°C)	处理电压 (V)	电流值 (mA/cm ²)	时间 (h)	预充电3天后的电池 开路电压 (v)	放电容量 (MAH)	循环300次后 的容量比 (%)
1	15	3.1	0.3	2	2.52	1,620	83
2	15	2.5	0.3	2	2.12	1,600	79
3	3	3.4	1.1	1	3.19	1,585	79
4	240	3.1	0.2	5	2.68	1,605	82
5	15	2.0	0.4	2	1.67	1,590	79
6	10	3.8	0.5	3	3.52	1,570	78
a	-	-	-	-	0.72	1,350	72
b	15	1.5	0.4	2	1.10	1,430	73

表4

电池号 No.	预充电条件			3天后开路电压 (v)	放电容量 (mAH)	循环300次后容量比 (%)
	电流值 (mA)	时间 (h)	电量 (mAH)			
1	400	0.25	100	2.70	1,615	76
2	400	0.5	200	3.05	1,610	82
3	400	1	400	3.25	1,610	81
4	400	2	600	3.55	1,600	83
5	200	0.5	100	2.75	1,585	82
6	200	1	200	3.02	1,625	77
7	200	2	400	3.30	1,610	77
8	200	4	600	3.61	1,585	80
9	400	5	2,000	3.95	1,800	72
10	400	0.1	40	2.40	1,550	73
11	100	10	1,000	3.75	1,585	74
12	100	2	200	3.0	1,610	82

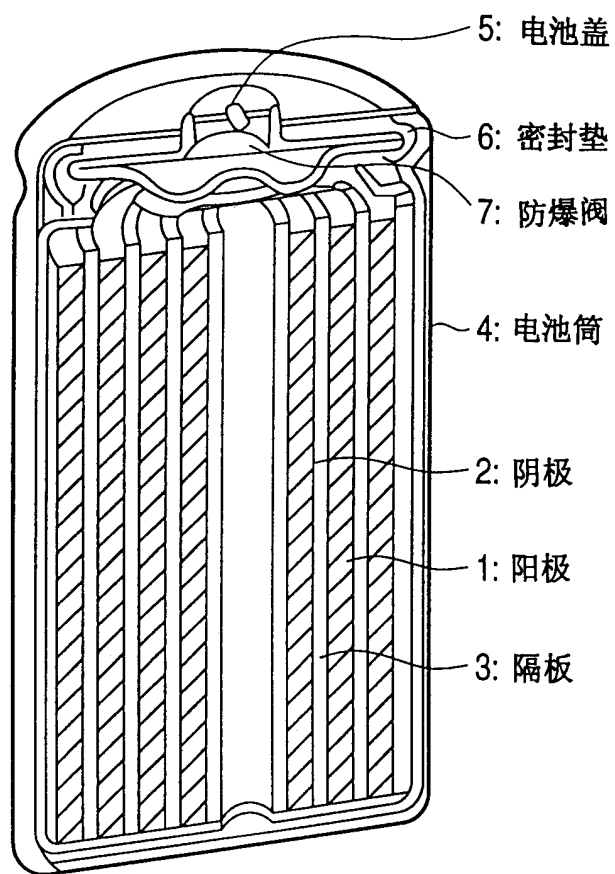


图1