

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H01M 4/48

H01M 4/58

H01M 10/40



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01140784.0

[45] 授权公告日 2005 年 9 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1220292C

[22] 申请日 2001.8.14 [21] 申请号 01140784.0

[30] 优先权

[32] 2000.8.14 [33] JP [31] 246023/2000

[71] 专利权人 索尼株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 谷崎博章 小丸笃雄

审查员 刘颖

[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 王杰

权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图 2 页

[54] 发明名称 非水电解质二次电池

[57] 摘要

本发明提供了非水电解质二次电池，其包括：  
锂-镍复合氧化物用作阴极活性物质和具有比表面积在  $0.05\text{m}^2/\text{g} \sim 2\text{m}^2/\text{g}$  范围的物质用作阳极活性物质。当 A 表示为锂-镍复合氧化物的重量和 B 表示为除了锂-镍复合氧化物之外的阴极活性物质的重量时，以  $A/(A+B)$  表示的混合比率 R 在 0.2~1 之间。即使当阳极集电体含有 Cu 时，这种阴极活性物质和阳极活性物质的组合能够获得改善抗过放电特性。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种非水电解质二次电池, 其包括:  
含有锂化合物用作阴极活性物质的阴极;  
具有含 Cu 的阳极集电体和将能够掺入/脱出锂的物质用作阳极活性物质的阳极; 和  
非水电解质; 其特征在于  
该阴极活性物质含有锂-镍复合氧化物, 其混合比率  $A/(A+B)$  在 0.2~1 之间, 这里 A 表示锂-镍复合氧化物的重量和 B 表示除了锂-镍复合氧化物之外的阴极活性物质的总重量, 和  
该阳极活性物质具有的比表面积在  $0.05\text{m}^2/\text{g} \sim 2\text{m}^2/\text{g}$  之间。
2. 根据权利要求 1 的非水电解质二次电池, 其中阴极活性物质含有锂-镍复合氧化物和锂-锰复合氧化物。
3. 根据权利要求 2 的非水电解质二次电池, 其中锂-镍复合氧化物含有通式为  $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  的化合物, 这里 x 的范围在 0.01~0.5 之间; 以及 M 代表 Fe、Co、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、B、Ga、Cr、V、Ti、Mg、Ca 和 Sr 之中的至少一种。
4. 根据权利要求 3 的非水电解质二次电池, 其中锂-镍复合氧化物包含  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 。
5. 根据权利要求 2 的非水电解质二次电池, 其中锂-锰复合氧化物含有通式为  $\text{Li}_y\text{Mn}_{1-z}\text{M}'_z\text{O}_4$  的化合物, 这里 y 在 0.9~1.2 的范围内; z 在 0.01~0.5 的范围内; 和 M' 是 Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca 和 Sr 之中的至少一种。
6. 根据权利要求 5 的非水电解质二次电池, 其中锂-锰复合氧化物是  $\text{LiMn}_{1.9}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ 。
7. 根据权利要求 1 的非水电解质二次电池, 其中电解质含有不饱和碳酸酯。
8. 根据权利要求 7 的非水电解质二次电池, 其中不饱和碳酸酯在电解质中的含量在 0.05wt%~5wt% 之间。
9. 根据权利要求 7 的非水电解质二次电池, 其中不饱和碳酸酯是碳酸亚乙烯酯。
10. 根据权利要求 1 的非水电解质二次电池, 其中阳极活性物质使用选自

碳材料、能够与锂合金化的金属或它们的合金之中的至少一种物质。

11. 根据权利要求1的非水电解质二次电池, 其中阳极活性物质是石墨。

12. 根据权利要求1的非水电解质二次电池, 其中阴极和阳极是通过隔膜经过多次卷绕而变成螺旋型电极体。

13. 根据权利要求1的非水电解质二次电池, 其中电解质是选自: 通过将电解质盐溶解在非水溶剂中而制备的非水电解质溶液; 含有电解质盐的固体电解质; 或通过将电解质盐溶解在非水溶剂中并将其保留在聚合物基体中而制备的聚合物凝胶电解质。

14. 根据权利要求13的非水电解质二次电池, 其中非水溶剂含有选自下列物质中的至少一种: 碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、 $\gamma$ -丁内酯、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。

15. 根据权利要求13的非水电解质二次电池, 其中电解质盐是选自下列物质中的至少一种:  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$  和  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 。

## 非水电解质二次电池

### 技术领域

本发明涉及一种能反复充电/放电的非水电解质二次电池。

### 背景技术

近来，随着各种便携式电子设备如带有录像带的录像机、蜂窝电话和便携式个人电脑的发展，作为驱动这些电子设备的电源，对取代一次电池的能反复充电/放电的二次电池的需求不断地增加。

作为这样的二次电池，镍-镉电池和镍-金属-氢化物电池是已知的，并且特别引人注意的是所谓锂离子二次电池，即使用含有锂化合物的阴极活性物质和能够掺入/脱出锂的阳极活性物质的非水电解质二次电池。

这种锂离子二次电池具有高的重量能量密度和高的体积能量密度并在缩小便携式电子设备的尺寸和降低重量上起着重要的作用。

锂离子二次电池通常包括含有 Cu 的阳极集电体。在这种锂离子二次电池中，当阴极活性物质是含锂的复合氧化物如锂-镍复合氧化物和锂-锰复合氧化物时，在充电之前阴极电位对锂的电位接近 3V。

在这种电池中，在充电过程中锂离子从阴极向阳极迁移，以及在放电过程中从阳极向阴极迁移。因为阴极的充电/放电效率为 99%或以上，假如在充电时所有的已经从阴极向阳极迁移的锂离子在放电时返回阴极，那么阴极对锂的电位接近 3V。因此，即使电池的电压变成 0V，理论上阳极的电位将不会达到在阳极集电体中含有的 Cu 的溶解电位(其对锂的电位为 3.45V)。

但是，实际上当锂掺入阳极活性物质中时，在阳极活性物质表面上有一种称之为固体电解质界面的薄膜(下文称之为 SEI)。假如 SEI 在阳极活性物质表面上形成，将消耗能够充电/放电的锂，而减少返回阴极的锂离子。

因此，阴极电位将不会变得比 Cu 的溶解电位更低。并且阳极电位可能达到 Cu 的溶解电位。特别是，当电池电压处于过放电状态如 0.5 或更低时，Cu 将从阳极集电体中溶解析出。在充电时溶解的 Cu 沉积在阳极上而显著地降低放电量。

为此，通过提供一抗过放电电路以防止放电量的降低。但是，抗过放电电

路的存在妨碍了缩小便携式电子设备的尺寸和减轻重量。因此，锂离子二次电池本身应该具有抗过放电的特征。

#### 发明内容

因此，本发明的一个目的是提供非水电解质二次电池，该电池能防止包含在阳极集电体中的 Cu 的溶解，并具有很好的抗过放电特征以及高的能量密度。

本发明提供一种非水电解质二次电池，它包括：含有锂化合物作为阴极活性物质的阴极；具有含有 Cu 的阳极集电体和能够掺入/脱出锂的物质作为阳极活性物质的阳极；和非水电解质；阴极活性物质含有锂-镍复合氧化物，其混合比 A/(A+B) 为 0.2~1 之间，其中 A 表示锂-镍复合氧化物的重量和 B 表示除锂-镍复合氧化物之外的阴极活性物质的总重量，以及阳极活性物质具有的比表面积在  $0.05\text{m}^2/\text{g} \sim 2\text{m}^2/\text{g}$  之间。

通过使用混合比 A/(A+B) 为 0.2~1 之间的含有锂-镍复合氧化物的阴极活性物质，在放电时使阴极电位降低的速度更快，并且使阴极电位总是比包含在阳极集电体中的 Cu 的溶解电位具有更低惰性，以及通过使用具有比表面积在  $0.05\text{m}^2/\text{g} \sim 2\text{m}^2/\text{g}$  之间的阳极活性物质，可以充分地抑制 SEI 的形成。另外，即使在过放电过程中，这种阴极活性物质和阳极活性物质的结合使用能防止包含在阳极集电体中的 Cu 溶解析出和放电容量的下降。

#### 附图说明

图 1 是根据本发明的一种非水电解质二次电池的截面剖视图。

图 2 是非水电解质二次电池的容量保持/容量保留之比与混合比 R 之间的关系。

#### 优选实施方案描述

下文将给出有关本发明的非水电解质二次电池的详细说明。

本发明的非水电解质二次电池称之为锂离子二次电池，并且包括：具有在阴极集电体上含有阴极活性物质的阴极活性物质层的阴极；具有形成在含 Cu 阳极集电体上的含有阳极活性物质的阳极活性物质层的阳极；和电解质。

阴极含有用作阴极活性物质的锂-镍复合氧化物，其一般表达式为  $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (这里 x 的范围在 0.01~0.5 之间，以及 M 代表 Fe、Co、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、B、Ga、Cr、V、Ti、Mg、Ca 和 Sr 之中的至少一种)。

另外，阴极可以含有除锂-镍复合氧化物之外的阴极活性物质。例如除锂-

镍复合氧化物之外的阴极活性物质可以是一般表达式为  $\text{Li}_y\text{Mn}_z\text{M}'_2\text{O}_4$  (这里  $y$  在 0.9~1.2 的范围内;  $z$  在 0.01~0.5 的范围内;  $\text{M}'$  是 Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca 和 Sr 之中的至少一种) 的锂-锰复合氧化物。

例如, 根据预定组成将碳酸盐如锂、镍、锰等的碳酸盐混合, 并在含有氧气的气氛下在  $600^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$  的温度范围内煅烧该混合物, 可以制备锂-镍复合氧化物和锂-锰复合氧化物。应该注意初始的原料并不限于碳酸盐, 也可以使用氢氧化物、氧化物、硝酸盐、有机酸盐等进行合成。

另外, 在这种阴极中, 假如  $A$  表示为锂-镍复合氧化物的重量和  $B$  表示为除锂-镍复合氧化物之外的阴极活性物质的重量, 那么以  $A/(A+B)$  (下文称之为混合物的比率  $R$ ) 所表示的该混合物的比率在 0.2~1 之间。通过将混合物的比率  $R$  设定为在 0.2~1 之间, 在放电时可以使阴极电位下降得更快, 并且即使在过放电时使阴极电位总是比包含在阳极集电体中的 Cu 的溶解电位更低。当混合物的比率  $R$  低于 0.2 时, 阴极电位下降的速度比希望的速度小。

必需注意阴极活性物质如锂-镍复合氧化物和锂-锰复合氧化物优选其平均颗粒直径不大于  $30\mu\text{m}$ 。

阳极具有包括能够掺入/脱出锂的物质用作阳极活性物质并形成于含有 Cu 的阳极集电体上阳极活性物质层。必需注意阳极集电体可以是仅由 Cu 制成或由含 Cu 的合金制成。

所使用的阳极活性物质具有的比表面积在  $0.05\text{m}^2/\text{g} \sim 2\text{m}^2/\text{g}$  之间。当阳极活性物质具有的比表面积在  $0.05\text{m}^2/\text{g} \sim 2\text{m}^2/\text{g}$  之间时, 可以充分地抑制在阳极表面形成 SEI。

当阳极活性物质具有的比表面积小于  $0.05\text{m}^2/\text{g}$  时, 只有小的面积可用于锂的迁移, 并相应地在充电时掺入阳极活性物质中的锂在放电时不能充分地从阳极活性物质中脱出, 因此充电/放电效率下降。另一方面, 当阳极活性物质具有的比表面积超过  $2\text{m}^2/\text{g}$  时, 就不能抑制在阳极表面形成 SEI。

阳极活性物质可以是能够掺入/脱出锂而相对于锂电位其电位又不超过 2.0V 的任何物质。更具体地说, 可以使用非石墨化碳物质; 人造石墨; 天然石墨; 热解石墨; 焦炭如沥青焦炭、针状焦炭和石油焦炭; 石墨; 玻璃质碳; 通过在合适的温度下烧结和炭化苯酚树脂、呋喃树脂等而获得的有机聚合物烧结体; 碳纤维; 活性炭; 炭黑; 和其它碳物质。另外, 也可以使用能与锂形成合金的金属以及合

金。更具体地说, 可以使用氧化铁、氧化钨、氧化钼、氧化钨、氧化锡、和其它能够在较低电位下掺入/脱出锂的氧化物、和它们的氯化物、3B-族元素、元素 Si、Sn 等或表达式为  $M_xSi$  和  $M_xSn$  (这里 M 表示除了 Si 或 Sn 之外的至少一种元素) 的 Si 和 Sn 的合金。在这些物质中, 特别优选使用 Si 或 Si 的合金。

电解质可以是通过将电解质盐溶解在非水溶剂中而制备的所谓电解质溶液或通过将电解质盐溶解在非水溶剂中而通过聚合物基体保留这种溶液的聚合物凝胶电解质。当使用聚合物凝胶电解质用作非水电解质时, 聚合物可以是聚偏氟乙烯、聚丙烯腈等。

非水溶剂可以是在这种非水电解质二次电池中已经使用的任何非水溶剂。例如可以使用碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、 $\gamma$ -丁内酯、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、丙腈等。需要注意的是这些物质的每一种可以单独使用或互相结合使用。

特别是, 非水溶剂优选含有不饱和碳酸酯如碳酸亚乙烯酯 (vinylene carbonate)、乙撑乙叉碳酸酯 (ethylene ethylidene carbonate)、乙撑异丙叉碳酸酯 (ethylene isopropylidene carbonate)、丙叉碳酸酯 (propylidene carbonate) 等。在这其中, 最优选含有碳酸亚乙烯酯。这是考虑到当使用含有不饱和碳酸酯的非水溶剂时, 可以获得在阳极活性物质中产生 SEI 特性的效果, 从而改善抗过放电的特性。

另外, 这种不饱和碳酸酯在电解质中的含量优选在 0.05 ~ 5wt% 之间和最优选在 0.5 ~ 3wt% 之间。当不饱和碳酸酯的含量在上述范围内时, 非水电解质二次电池具有高的初始放电容量和高的能量密度。

对电解质盐不限于特定的物质, 但可以是具有离子导电性的任何锂盐如  $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiB(C_6H_5)_4$ 、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 $CH_3SO_3Li$ 、 $CF_3SO_3Li$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_3$  等。每一种这些电解质盐可以单独使用或互相结合使用。

作为电池的结构可以是通过隔膜将阴极和阳极缠绕而形成螺旋状或通过隔膜使阴极和阳极层叠而形成层状结构, 但是电池的结构并不限于特定的形状可以制成柱状、棱形状、硬币状、钮扣式等形状。

如上所述, 具有含 Cu 的阳极集电体的非水电解质二次电池包括: 含有混合比率 R 在 0.2 ~ 1 之间的锂-镍复合氧化物用作阴极活性物质的阴极; 和含有具

有比表面积在  $0.05\text{m}^2/\text{g} \sim 2\text{m}^2/\text{g}$  之间的物质用作阳极活性物质的阳极。据此，在阳极活性物质的表面能够充分地抑制 SEI 的形成，在放电时阴极电位下降的足够快并在过放电时充分地防止包含在阳极集电体中的 Cu 溶解。因此，这种非水电解质二次电池具有很好的抗过放电特征，防止由于过放电而引起的放电容量的下降。

另外，这种非水电解质二次电池含有不饱和碳酸酯用作电解质，因而其具有很好的抗过放电特性和具有高的能量密度。

#### 实施例

下面将根据具体的试验结果详细叙述本发明。

首先，通过如下的合成锂-镍复合氧化物和锂-锰复合氧化物制备阴极活性物质。

#### [合成锂-镍复合氧化物]

首先，将 1.0 摩尔的氢氧化锂、0.8 摩尔的一氧化镍和 0.2 摩尔的一氧化钴混合，并在氧气氛下在  $750^\circ\text{C}$  的温度下烧结 5 小时以便获得  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 。接着将这样获得的  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  粉碎成平均粒径为  $10\mu\text{m}$  的颗粒。必需注意的是这种平均粒径是通过激光散射的方法测得的。

#### [合成锂-锰复合氧化物]

首先，将 0.25 摩尔的碳酸锂、0.9 摩尔的二氧化锰和 0.05 摩尔的三氧化二铬混合，并在温度为  $850^\circ\text{C}$  的空气中烧结 5 小时以便获得  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ 。接着将这样获得的  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$  粉碎成平均粒径为  $20\mu\text{m}$  的颗粒。必需注意的是这种平均粒径是通过激光散射的方法测得的。

#### 实施例 1

使用上述的阴极活性物质制备如图 1 所示的圆柱形非水电解质二次电池 1。

#### [制备阳极]

首先，将 100 份重量的煤焦炭用作填充物和 30 份重量的煤焦油沥青用作粘结剂在约  $100^\circ\text{C}$  下混合，并然后使用压力机将该混合物模压以获得碳成型体的前体。接着，在温度不高于  $1000^\circ\text{C}$  下热处理这种前体以获得碳成型体。在温度不高于  $200^\circ\text{C}$  下向这种碳成型体掺入熔融的沥青粘结剂，并再在温度不高于  $1000^\circ\text{C}$  下进行热处理。这种沥青浸渍/烧结步骤重复几次。再者，在惰性气氛中  $2800^\circ\text{C}$  的温度下对该碳成型体进行热处理以便获得石墨化的成型体。将这种石墨化



成型体粉碎成石墨试样粉末。

对这种石墨化试样粉末进行 X-射线衍射试验。(002) 面的面间距为 0.337nm, 并且从(002) 面的衍射线计算出 C-轴的晶体厚度为 50.0nm。另外, 使用比重计方法测得其实际密度为 2.23g/cm<sup>3</sup>。使用 Brunauer-Emmett-Teller 方法(以后称之为 BET 方法)测得的比表面积为 2.0m<sup>2</sup>/g。另外, 通过使用激光散射方法测得的粒径分布以平均粒径表示为 10μm。

接着, 将用作阳极活性物质的 90 份重量的石墨试样粉末与用作粘结剂的 10 份重量的聚偏氟乙烯混合以制备一种阳极复合混合物。之后, 将该阳极复合混合物分散在 N-甲基吡咯烷酮中以获得一种阳极复合混合物的浆料。将该阳极复合混合物的浆料均匀地施加在用作阳极集电体的厚度为 10μm 的带状铜箔的两个表面上并将其干燥。在此之后使用恒压对其进行压模成形以获得带状阳极 2。

[制备阴极]

首先, 将 20 份重量的这样合成的锂-镍复合氧化物(LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>)与 80 份重量的锂-锰复合氧化物(LiMn<sub>1.8</sub>Cr<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub>)混合以获得混合比 R 为 0.2 的混合物用作阴极活性物质。

必需指出的是在这种混合比率 R 即 A/(A+B), A 表示锂-镍复合氧化物(LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>)的重量和 B 表示锂-锰复合氧化物(LiMn<sub>1.8</sub>Cr<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub>)的重量。

接着, 90 份重量的这种阴极活性物质与 7 份重量的用作导电剂的石墨和 3 份重量的用作粘结剂的聚偏氟乙烯混合以获得阴极复合混合物。此后, 将该阴极复合混合物分散在 N-甲基吡咯烷酮中以获得一种阴极复合混合物的浆料。将该阴极复合混合物的浆料均匀地施加在用作阴极集电体的厚度为 20μm 的带状铝箔的两个表面上并将其干燥。在此之后使用恒压对其进行压模成形以获得带状阴极 3。

[制备非水电解质溶液]

将等比例的碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯混合以获得混合溶剂。接着, 将 LiPF<sub>6</sub> 以 1.5 摩尔的比率溶解在这种溶剂中以获得非水电解质溶液。

通过由厚度为 25μm 的多孔聚乙烯薄膜制成的隔膜 4 将上述制备的带状阳极 2 和带状阴极 3 进行叠层。就是, 以阳极 2、隔膜 4、阴极 3 和隔膜 4 这样的顺序叠层并进行多次卷绕以获得外径为 18mm 的螺旋型电极体。

然后, 将该电极体装入施加了镍镀层的铁电池壳 5 中, 并且在电极体的底

部放置了绝缘板 6。另外，从阴极集电体引出的铝阴极引线 7 焊接在安全阀装置 8 上，以及从阳极集电体引出的镍阳极引线 9 通过绝缘板 6 焊接在电池壳 5 上。

将上述制备的非水电解质溶液倒入电池壳 5 中，然后通过涂有沥青的密封垫圈 10 使电池壳 5 捻缝以便固定电池盖 11 从而使电池保持气密性。

这样制备的圆柱形非水电解质二次电池 1 直径为 18mm 和高为 65mm。

#### 实施例 2

除了使用由石墨化成型体粉碎成平均粒径为  $13\mu\text{m}$  和比表面积为  $1.8\text{ m}^2/\text{g}$  的石墨试样粉末制成的阳极活性物质之外，用实施例 1 的同样方法制备圆柱形非水电解质二次电池。

#### 实施例 3

除了使用由石墨化成型体粉碎成平均粒径为  $20\mu\text{m}$  和比表面积为  $1.4\text{ m}^2/\text{g}$  的石墨试样粉末制成的阳极活性物质之外，用实施例 1 的同样方法制备圆柱形非水电解质二次电池。

#### 实施例 4

除了使用由石墨化成型体粉碎成平均粒径为  $30\mu\text{m}$  和比表面积为  $0.8\text{ m}^2/\text{g}$  的石墨试样粉末制成的阳极活性物质之外，用实施例 1 的同样方法制备圆柱形非水电解质二次电池。

#### 实施例 5

除了使用由碳成型体在惰性气氛下在  $3000^\circ\text{C}$  的温度下进行热处理而获得的石墨化成型体粉碎成平均粒径为  $30\mu\text{m}$  和比表面积为  $1.9\text{ m}^2/\text{g}$  的石墨试样粉末制成的阳极活性物质之外，用实施例 1 的同样方法制备圆柱形非水电解质二次电池。

#### 实施例 6

除了使用由石墨材料粉碎成平均粒径为  $20\mu\text{m}$  和比表面积为  $0.05\text{ m}^2/\text{g}$  的石墨试样粉末制成的阳极活性物质之外，用实施例 1 的同样方法制备圆柱形非水电解质二次电池。

#### 实施例 7

除了使用 40 份重量的锂-镍复合氧化物 ( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ) 和 60 份重量的锂-锰复合氧化物 ( $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ ) 以混合比 R 为 0.4 的混合物用作阴极活性物质之外，用实施例 1 的同样方法制备圆柱形非水电解质二次电池。

### 实施例 8

除了使用 70 份重量的锂-镍复合氧化物( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ )和 30 份重量的锂-锰复合氧化物( $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ )以混合比 R 为 0.7 的混合物用作阴极活性物质之外,用实施例 1 的同样方法制备圆柱形非水电解质二次电池。

### 实施例 9

除了仅使用锂-镍复合氧化物( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ )以混合比 R 为 1 的物质用作阴极活性物质之外,用实施例 1 的同样方法制备圆柱形非水电解质二次电池。

### 比较实施例 1

除了使用由石墨材料粉碎成平均粒径为  $5\mu\text{m}$  和比表面积为  $2.1\text{ m}^2/\text{g}$  的石墨试样粉末制成的阳极活性物质之外,用实施例 1 的同样方法制备圆柱形非水电解质二次电池。

### 比较实施例 2

除了使用由石墨材料粉碎成平均粒径为  $15\mu\text{m}$  和比表面积为  $3.0\text{ m}^2/\text{g}$  的石墨试样粉末制成的阳极活性物质之外,用实施例 1 的同样方法制备圆柱形非水电解质二次电池。

### 比较实施例 3

除了使用由石墨材料粉碎成平均粒径为  $30\mu\text{m}$  和比表面积为  $0.04\text{ m}^2/\text{g}$  的石墨试样粉末制成的阳极活性物质之外,用实施例 1 的同样方法制备圆柱形非水电解质二次电池。

### 比较实施例 4

除了使用由石墨材料粉碎成平均粒径为  $30\mu\text{m}$  和比表面积为  $0.04\text{ m}^2/\text{g}$  的石墨试样粉末制成的阳极活性物质和使用 19 份重量的锂-镍复合氧化物( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ )和 81 份重量的锂-锰复合氧化物( $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ )以混合比 R 为 0.19 的混合物用作阴极活性物质之外,用实施例 1 的同样方法制备圆柱形非水电解质二次电池。

### 比较实施例 5

除了使用 15 份重量的锂-镍复合氧化物( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ )和 85 份重量的锂-锰复合氧化物( $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ )以混合比 R 为 0.15 的混合物用作阴极活性物质之外,用实施例 1 的同样方法制备圆柱形非水电解质二次电池。

### 比较实施例 6

除了仅使用锂-锰复合氧化物( $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ )以混合比R为0制成阴极活性物质之外,用实施例1的同样方法制备圆柱形非水电解质二次电池。

#### 比较实施例7

除了使用由石墨材料粉碎成平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 和比表面积为 $2.1\text{m}^2/\text{g}$ 的石墨试样粉末制成的阳极活性物质和使用19份重量的锂-镍复合氧化物( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ )和81份重量的锂-锰复合氧化物( $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ )以混合比R为0.19的混合物用作阴极活性物质之外,用实施例1的同样方法制备圆柱形非水电解质二次电池。

对实施例1~9和比较实施例1~7的非水电解质二次电池进行如下所述的过放电循环试验以评估其抗过放电的特性。必需指出的是过放电循环试验是在两种不同的过放电条件下进行的。

#### <过放电循环试验(1)>

首先,在标定恒温为 $23^\circ\text{C}$ 下以充电电流为 $1.0\text{A}$ 和充电的上限电压为 $4.2\text{V}$ 对其进行恒流和恒压充电3小时。接着,以放电电流为 $0.5\text{A}$ 和最终电压为 $3.0\text{V}$ 对其进行恒流放电。这种充电和放电进行一个循环,并且测试其在第一循环的放电容量即初始放电容量。

此后,以 $1\text{mA}$ 的恒流进行放电至 $0.5\text{V}$ ,并然后以 $0.5\text{V}$ 的恒压放电进行过放电(1)24小时。在这种过放电(1)之后再行充电/放电循环,并测量在第5次循环后的放电容量。测得第5次循环后的放电容量对初始放电容量的比率以百分数计以获得容量保持/保留比率而评估其过放电特性。

#### <过放电循环试验(2)>

首先,在标定恒温为 $23^\circ\text{C}$ 下以充电电流为 $1.0\text{A}$ 和充电的上限电压为 $4.2\text{V}$ 对其进行恒流和恒压充电3小时。接着,以放电电流为 $0.5\text{A}$ 和最终电压为 $3.0\text{V}$ 对其进行恒流放电。这种充电和放电进行一个循环,并且测试其在第一循环的放电容量即初始放电容量。

此后,以 $1\text{mA}$ 的恒流进行放电至 $0.01\text{V}$ ,并然后以 $0.01\text{V}$ 的恒压放电进行过放电(2)100小时。在这种过放电(2)之后再行充电/放电循环,并测量在第5次循环后和第10次后的放电容量。测得的第5次循环后和第10次后的放电容量对初始放电容量的比率以百分数计以获得容量保持/保留比率而评估其过放电特性。

必需指出的是,过放电循环试验(1)比较而言是平缓的过放电特性的评估方

法, 并且其要求容量保持/保留比率达到不低于 90%。另外, 过放电循环试验(2) 比较而言是严格的过放电特性的评估方法, 并且当容量保持/保留比率达到不低于 80%时, 可以说获得了充分的过放电特性。

表 1 示出了上述的测试结果: 阳极活性物质的比表面积和混合物的混合比 R。

[表 1]

	阴极混合比率 R	阳极活性物质的 比表面积( $\text{m}^2/\text{g}$ )	过放电循环试验 (1)
实施例 1	0.2	2.0	91
实施例 2	0.2	1.8	91
实施例 3	0.2	1.4	92
实施例 4	0.2	0.8	92
实施例 5	0.2	1.9	92
实施例 6	0.2	0.05	93
实施例 7	0.4	2.0	95
实施例 8	0.7	2.0	97
实施例 9	1.0	2.0	99
比较实施例 1	0.2	2.1	91
比较实施例 2	0.2	3.0	91
比较实施例 3	0.2	0.04	73
比较实施例 4	0.19	0.04	69
比较实施例 5	0.15	2.0	73
比较实施例 6	0	2.0	51
比较实施例 7	0.19	2.1	89

	过放电循环试验(2)容量保持/保留比率(%)	
	第5次循环后	第10次循环后
实施例 1	81	70
实施例 2	85	75
实施例 3	91	81
实施例 4	92	86
实施例 5	91	74
实施例 6	91	76
实施例 7	95	71
实施例 8	96	75
实施例 9	98	82
比较实施例 1	78	6
比较实施例 2	30	5
比较实施例 3	20	3
比较实施例 4	15	2
比较实施例 5	42	15
比较实施例 6	25	5
比较实施例 7	74	5

正如从表 1 清楚表明, 实施例 1~9 含有混合比率 R 在 0.2~1 范围内的阴极和含有阳极活性物质比表面积在  $0.05\text{m}^2/\text{g}$ ~ $2\text{m}^2/\text{g}$  范围内的阳极, 其在过放电后具有明显高的容量保持/保留比率, 而显示很好的抗过放电特性。

与此相反, 比较实施例 4 具有的混合比率 R 低于 0.2 以及比表面积低于  $0.05\text{m}^2/\text{g}$  和比较实施例 7 其混合比率 R 低于 0.2 以及比表面积超过  $2\text{m}^2/\text{g}$ , 在过放电后它们具有不利的容量保持/保留比率即不具有抗过放电特性。

另外, 比较实施例 1 和 2 含有阳极活性物质混合比率 R 为 0.2 但比表面积超过  $2\text{m}^2/\text{g}$  的阳极, 其在过放电循环试验(2)中具有不利的容量保持/保留比率即不利的抗过放电特性。认为其原因是不能充分地抑制在阳极活性物质表面形成 SEI。

在另一方面, 比较实施例 3 含有阳极活性物质混合比率 R 为 0.2 而比表面积低于  $0.05\text{m}^2/\text{g}$  的阳极, 其表明显著降低过放电后的放电容量并表明不具有希

望的抗过放电特性。

还有,比较实施例5和6使用的阳极活性物质具有的比表面积在 $0.05\text{m}^2/\text{g}$ ~ $2\text{m}^2/\text{g}$ 范围内但混合比率R低于0.2,其表明由于过放电而显著降低放电容量并表明不具有希望的抗过放电特性。认为其原因是阴极电位下降的速度比希望的速度更慢。

这里图2示出了实施例1、7~9和比较实施例5和6的混合比率R与在过放电循环试验(1)中在第5次循环后和在过放电循环试验(2)中第10次循环后的容量保持/保留比率之间的关系。必需指出的是在图2中,左垂直轴显示在过放电循环试验(1)中第5次循环后的容量保持/保留比率(%)和右垂直轴表示在过放电循环试验(2)中第10次循环后的容量保持/保留比率(%)。另外,水平轴表示阴极活性物质的混合比率R。

正如从图2清楚看出,比较实施例5和6的阳极含有的阳极活性物质具有的比表面积为 $2\text{m}^2/\text{g}$ 但混合比率R低于0.2,其表明由于过放电而显著降低的放电容量。

上述表明,通过使用具有混合比率R在0.2~1范围内的阴极和结合含有比表面积在 $0.05\text{m}^2/\text{g}$ ~ $2\text{m}^2/\text{g}$ 范围内的物质用作阳极活性物质的阳极,可以获得很好的抗过放电特性。

接着,为了评估当在电解质中加入不同的不饱和碳酸酯时的电池特性,制备了含有不同数量的不饱和碳酸酯的非水电解质二次电池。

#### 实施例10

除了将0.03wt%的碳酸亚乙烯酯加入非水电解质溶液中之外,用实施例1同样的方法制备圆柱形非水电解质二次电池。

#### 实施例11

除了将0.05wt%的碳酸亚乙烯酯加入非水电解质溶液中之外,用实施例1同样的方法制备圆柱形非水电解质二次电池。

#### 实施例12

除了将0.5wt%的碳酸亚乙烯酯加入非水电解质溶液中之外,用实施例1同样的方法制备圆柱形非水电解质二次电池。

#### 实施例13

除了将3.0wt%的碳酸亚乙烯酯加入非水电解质溶液中之外,用实施例1同

样的方法制备圆柱形非水电解质二次电池。

#### 实施例 14

除了将 5.0wt%的碳酸亚乙烯酯加入非水电解质溶液中之外，用实施例 1 同样的方法制备圆柱形非水电解质二次电池。

#### 实施例 15

除了将 6.0wt%的碳酸亚乙烯酯加入非水电解质溶液中之外，用实施例 1 同样的方法制备圆柱形非水电解质二次电池。

#### 实施例 16

除了将 3.0wt%的碳酸丙叉酯加入非水电解质溶液中之外，用实施例 1 同样的方法制备圆柱形非水电解质二次电池。

#### 比较实施例 8

除了将 3.0wt%的碳酸亚乙烯酯加入非水电解质溶液中之外，用比较实施例 5 同样的方法制备圆柱形非水电解质二次电池。

#### 比较实施例 9

除了将 3.0wt%的碳酸亚乙烯酯加入非水电解质溶液中之外，用比较实施例 3 同样的方法制备圆柱形非水电解质二次电池。

#### 比较实施例 10

除了将 3.0wt%的碳酸亚乙烯酯加入非水电解质溶液中之外，用比较实施例 4 同样的方法制备圆柱形非水电解质二次电池。

#### 比较实施例 11

除了将 3.0wt%的碳酸亚乙烯酯加入非水电解质溶液中之外，用比较实施例 1 同样的方法制备圆柱形非水电解质二次电池。

实施例 10~16 和比较实施例 8~11 这样制备的非水电解质二次电池通过前面所述测试方法测量其容量保持/保留比率以便评估在过放电循环试验(1)和(2)之后的过放电循环特性。表 2 示出了阳极活性物质的比表面积、混合比率 R 和加入的不饱和碳酸酯的数量的测量结果。



[表 2]

	阴极混合比率 R	阳极活性物质的比表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
实施例 10	0.2	2.0
实施例 11	0.2	2.0
实施例 12	0.2	2.0
实施例 13	0.2	2.0
实施例 14	0.2	2.0
实施例 15	0.2	2.0
实施例 16	0.2	2.0
比较实施例 8	0.15	2.0
比较实施例 9	0.2	0.04
比较实施例 10	0.19	0.04
比较实施例 11	0.2	2.1

	不饱和碳酸酯	
	化合物的名称	加入的数量(wt%)
实施例 10	碳酸亚乙烯酯	0.01
实施例 11	碳酸亚乙烯酯	0.05
实施例 12	碳酸亚乙烯酯	0.5
实施例 13	碳酸亚乙烯酯	3.0
实施例 14	碳酸亚乙烯酯	5.0
实施例 15	碳酸亚乙烯酯	6.0
实施例 16	碳酸丙叉酯	3.0
比较实施例 8	碳酸亚乙烯酯	3.0
比较实施例 9	碳酸亚乙烯酯	3.0
比较实施例 10	碳酸亚乙烯酯	3.0
比较实施例 11	碳酸亚乙烯酯	3.0

	过放电循环试验 (1)	过放电循环试验(2)的容量保持/保留 比率(%)	
		第5次循环后	第10次循环后
实施例 10	91	88	71
实施例 11	97	95	82
实施例 12	98	99	94
实施例 13	98	99	98
实施例 14	99	99	98
实施例 15	97	99	98
实施例 16	90	97	94
比较实施例 8	91	23	15
比较实施例 9	73	20	3
比较实施例 10	69	15	2
比较实施例 11	91	78	10

另外, 在实施例 1 和实施例 10~16 中, 还测量了初始容量。表 3 示出了这些测量结果。

[表 3]

	初始容量(mAh)
实施例 1	1605
实施例 10	1637
实施例 11	1644
实施例 12	1652
实施例 13	1651
实施例 14	1642
实施例 15	1592
实施例 16	1611

正如从表 2 和表 3 清楚表明的, 在实施例 10~16 中含有混合比率 R 在 0.2~1 范围内的阴极、含有比表面积在  $0.05\text{m}^2/\text{g}$ ~ $2\text{m}^2/\text{g}$  范围内的阳极活性物质的阳极和含有不饱和碳酸酯电解质, 与含有同样混合比率 R 和比表面积而不含有不饱和

和碳酸酯的实施例 1 相比较其在过放电后的容量保持/保留比率增加了。另外，与实施例 1 相比较，实施例 10-16 的初始容量增加了。

这表明当电解质中含有不饱和碳酸酯时，进一步改善了抗过放电特性以及可以获得高的能量密度。

另外，与实施例 16 含有碳酸丙叉酯用作不饱和碳酸酯相比较，含有碳酸亚乙烯酯用作不饱和碳酸酯的实施例 13 具有更高的初始容量。因此优选使用碳酸亚乙烯酯用作不饱和碳酸酯。

再者，与含有 0.01wt% 的不饱和碳酸酯的实施例 10 相比较，含有 0.05% 的不饱和碳酸酯的实施例 11 显示出更高的初始容量。在另一方面，与含有 6wt% 的不饱和碳酸酯的实施例 15 相比较，含有 5wt% 的不饱和碳酸酯的实施例 14 显示出更高的初始容量。因此，通过在电解质中含有不饱和碳酸酯的范围在 0.05wt%~5wt% 内，非水电解质二次电池可以具有很好的抗过放电特性以及高的能量密度。

与此相反，比较实施例 8 和 10 具有的混合比率  $R$  低于 2、比较实施例 9 使用的阳极活性物质的比表面积低于  $0.05\text{m}^2/\text{g}$  和比较实施例 11 使用的阳极活性物质的比表面积超过  $2.0\text{m}^2/\text{g}$ ，尽管它们在电解质中含有不饱和碳酸酯也不能显示出希望的抗过放电特性。

正如上面所述清楚地表明，根据本发明的非水电解质二次电池含有混合比率  $R$  在 0.2-1 范围内的锂-镍复合氧化物用作阴极活性物质的阴极和含有比表面积在  $0.05\text{m}^2/\text{g}$ ~ $2\text{m}^2/\text{g}$  范围内的物质用作阳极活性物质的阳极。因此，在过放电时可以充分地防止包含的阳极集电体中的 Cu 的溶出。这样，这种非水电解质二次电池具有很好的抗过放电特性和高的能量密度。

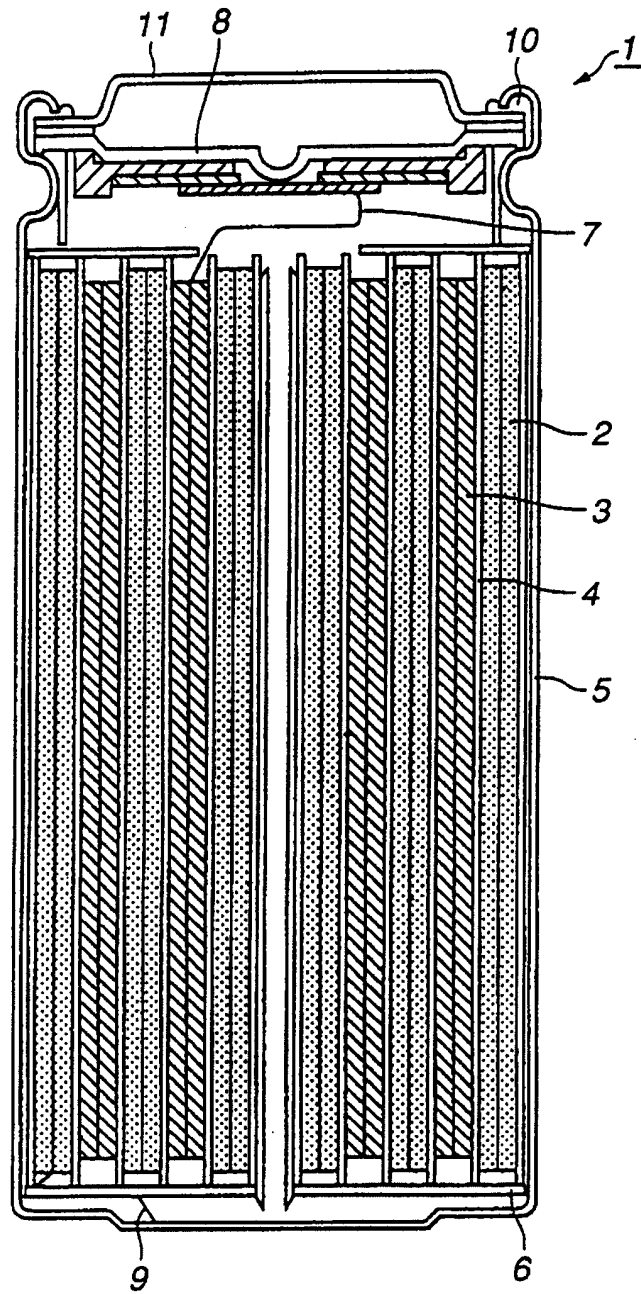


图1

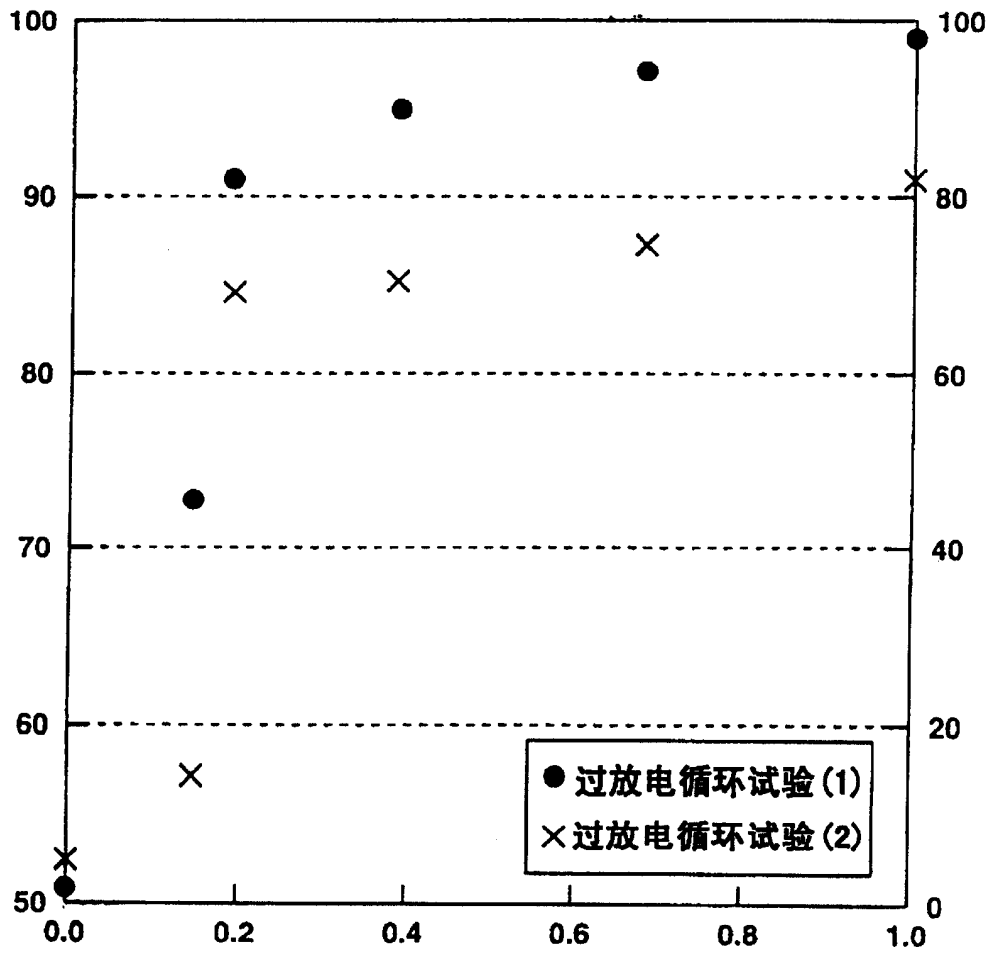


图2