

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 10/38 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510097875.9

[45] 授权公告日 2007 年 9 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 100336246C

[22] 申请日 2005.9.1

[21] 申请号 200510097875.9

[30] 优先权

[32] 2004.11.15 [33] JP [31] 330607/2004

[73] 专利权人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 美藤靖彦 佐藤俊忠 山本辉明

[56] 参考文献

EP 0883199A1 1998.12.9

CN1394363A 2003.1.29

CN 1416600A 2003.5.7

CN1495938A 2004.5.12

审查员 路忠琴

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 于 辉

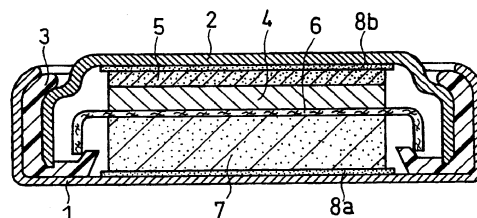
权利要求书 2 页 说明书 26 页 附图 1 页

[54] 发明名称

非水电解质二次电池

[57] 摘要

本发明公开了具有高电容量和即使在大电流下快速充放电也可显示出良好的循环特性的非水电解质二次电池，所述电池包括：能够可逆地吸收和解吸 Li 的正极、负极、和非水电解质。所述负极包括能够电化学地吸收和解吸 Li 的合金材料，所述合金材料包括主要由 Si 组成的 A 相和包含至少一种过渡金属元素和 Si 的金属间化合物的 B 相。所述过渡金属元素选自 Ti、Zr、Ni、Cu 和 Fe。A 相和/或 B 相包含微晶或无定形区域。A 相重量占 A 相与 B 相的总重量的百分数大于 40% 且不大于 95%。



1、非水电解质二次电池，其包括：能够可逆地吸收和解吸 Li 的正极、负极、和非水电解质，

所述负极包括能够电化学地吸收和解吸 Li 的合金材料，

所述合金材料包括主要由 Si 组成的 A 相和包含至少一种过渡金属元素和 Si 的金属间化合物的 B 相，

所述至少一种过渡金属元素选自 Ti、Zr、Ni、Cu 和 Fe，

所述 A 相和 B 相中至少有一相包含有微晶或无定形区域，

所述 A 相的重量占 A 相与 B 相的总重量的百分数大于 40%且不大于 95%，并且

所述的合金材料是通过机械合金的方法获得的，其中将含有 Si 的原料和含有过渡金属的原料的混合物在不进行熔融和淬火操作的情况下进行机械合金操作。

2、根据权利要求 1 所述的非水电解质二次电池，其中，在所述的微晶或无定形区域中，微晶的尺寸不大于 100 nm。

3、根据权利要求 2 所述的非水电解质二次电池，其中，在所述的微晶或无定形区域中，微晶的尺寸不小于 5 nm 并且不大于 100 nm。

4、根据权利要求 1 所述的非水电解质二次电池，其中，使用 CuK α 射线作为射线源对所述的合金材料进行 X 射线衍射分析所得的衍射光谱中，在衍射角 2θ 为 10° 到 80° 之间的最强衍射峰具有 0.1° 或更大的半峰宽。

5、根据权利要求 1 所述的非水电解质二次电池，其中，使用 CuK α 射线作为射线源对所述的合金材料进行 X 射线衍射分析所得的衍射光谱中在衍射角 2θ 为 20° 到 35° 之间的最强衍射峰具有 0.1° 或更大的半峰宽。

6、根据权利要求 1 所述的非水电解质二次电池，其中，所述的

至少一种过渡金属元素为 Ti，并且所述合金材料中 Si 的含量为 72.4 重量%至 97.7 重量%。

7、根据权利要求 1 所述的非水电解质二次电池，其中，所述的至少一种过渡金属元素为 Zr，并且所述合金材料中 Si 的含量为 62.8 重量%至 96.9 重量%。

8、根据权利要求 1 所述的非水电解质二次电池，其中，所述的至少一种过渡金属元素为 Ni，并且所述合金材料中 Si 的含量为 69.4 重量%至 97.45 重量%。

9、根据权利要求 1 所述的非水电解质二次电池，其中，所述的至少一种过渡金属元素为 Cu，并且所述合金材料中 Si 的含量为 68.2 重量%至 97.35 重量%。

10. 根据权利要求 1 所述的非水电解质二次电池，其中，所述的至少一种过渡金属元素为 Fe，并且所述合金材料中 Si 的含量为 70 重量%至 97.5 重量%。

11. 根据权利要求 1 所述的非水电解质二次电池，其中，所述的至少一种过渡金属元素为 Ti，并且所述的 B 相中含有 TiSi_2 。

非水电解质二次电池

技术领域

本发明涉及非水电解质二次电池负极的改进。本发明提供了具有高电容量和优异的充放电(在此及后称之为充电/放电)循环性能的非水电解质二次电池。

背景技术

非水电解质二次电池可以实现高电压和高能量密度从而被广泛研究。非水电解质二次电池的正极包括过渡金属氧化物或过渡金属硫属元素化物,例如 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 V_2O_5 、 Cr_2O_5 、 MnO_2 、 TiS_2 或 MoS_2 。这些材料具有层状或隧道状的晶体结构,锂离子可以在其中嵌入和移出。负极主要包括碳材料。尽管碳材料具有较小的容量,但其可以可逆地吸收和解吸 Li,从而提供具有良好的循环性能和安全性的电池。因此,使用石墨型碳材料作为负极材料的锂离子电池已经被商业化应用。

然而石墨材料的理论容量为 372mAh/g ,其理论密度为 2.2g/cm^3 ,这两个指标相对较小。因此,希望将比石墨材料具有更高容量的金属材料用作负极。在金属材料中, Si 具有高达 4199mAh/g 的容量(其理论密度为 2.33g/cm^3),所以对于其广泛的研究和开发已在进行中。

虽然 Si 是能够实现高容量的负极,但它在所得电池的充电/放电循环性能方面存在明显问题。即在充放电反应中,锂离子的吸收和解吸造成 Si 的反复膨胀与收缩,致使负极中颗粒间的接触电阻增加与电流收集网络退化。这种退化了的电流收集网络是造成充放电循环寿命变短的主要因素。

为了解决上述问题,能够可逆地吸收和解吸锂离子并包括固相 A

和固相 B 的合金形成材料被建议用作负极材料。固相 A 和固相 B 具有不同的组成，并且至少固相 A 的部分被固相 B 覆盖。固相 A 包含 Si、Sn 和/或 Zn，而固相 B 包含 2A 族元素、过渡元素、2B 族元素、3B 族元素和/或 4B 族元素。另外，根据上述建议，固相 A 优选为无定形或低的结晶度。例如，美国专利 No. 6,090,505 和日本公开特许 JP2004-103340。

上述背景技术能够显著抑制合金材料在膨胀与收缩过程中的断裂。因而，这些技术在一定程度上可以有效地抑制电流收集网络的退化，而此退化也正是造成电池循环使用性能降低的主要因素。然而，详细的研究表明这些技术手段不能充分抑制在相对高电流下对电池快速充放电时电池循环使用性能的退化。

发明简述

为了能充分抑制即使在相对高电流下对电池充电/放电造成的电池循环性能下降，本发明对 A 相和 B 相的状态优化进行了深入研究。研究结果为：对于包含主要由 Si 组成的 A 相和含有至少一种过渡金属元素和 Si 的金属间化合物的 B 相的合金材料，优化 A 相与 B 相的比例、及其组成、以及晶体(晶粒)的尺寸尤其有效。本发明基于以上发现而完成。

本发明涉及非水电解质二次电池，其包括：能够可逆地吸收和解吸 Li 的正极、负极、和非水电解质。负极包括能够电化学地吸收和解吸 Li 的合金材料，该合金包括主要由 Si 组成的 A 相和包含过渡金属元素和 Si 的金属间化合物的 B 相。上述过渡金属元素是至少一种选自于 Ti、Zr、Ni、Cu 和 Fe 的元素。A 相和/或 B 相包括微晶或无定形区域。A 相的重量百分率(相对于 A 相与 B 相总重量)大于 40% 且不大于 95%。并且所述的合金材料是通过机械合金的方法获得的，其中将含有 Si 的原料和含有过渡金属的原料的混合物在不进行熔融

和淬火操作的情况下进行机械合金操作。

在微晶或无定形区域中含有 A 相和/或 B 相，微晶的尺寸优选不大于 100 nm，最优选不小于 5 nm 且不大于 100 nm。

另外，使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线作为射线源对上述合金材料进行 X 射线衍射分析所得的衍射光谱中，在衍射角 2θ 为 10° 到 80° 之间或 2θ 为 20° 到 35° 之间的最强衍射峰具有 0.1° 或更大的半峰宽。

当所述的过渡金属元素为 Ti 时，在所述的合金材料中 Si 的含量优选为 72.4 重量%至 97.7 重量%。

当所述的过渡金属元素为 Zr 时，在所述的合金材料中 Si 的含量优选为 62.8 重量%至 96.9 重量%。

当所述的过渡金属元素为 Ni 时，在所述的合金材料中 Si 的含量优选为 69.4 重量%至 97.45 重量%。

当所述的过渡金属元素为 Cu 时，在所述的合金材料中 Si 的含量优选为 68.2 重量%至 97.35 重量%。

当所述的过渡金属元素为 Fe 时，在所述的合金材料中 Si 的含量优选为 70 重量%至 97.5 重量%。

当所述合金材料中的 Si 含量在上述范围内时，A 相在合金材料中的含量在 40 重量%至 95 重量%。

当所述的过渡金属元素为 Ti 时，所述 B 相中优选含有 TiSi_2 。

本发明可以提供具有高容量和优异的充电/放电循环特性的非水电解质二次电池，尤其是即使在对电池快速充放电时其仍具有优异的循环特性。具有上述组成的合金材料被认为可以增强对充电时材料膨胀的抵抗。

当合金材料中 A 相的含量为 40 重量%至 95 重量%时，可以达到极高的容量，但在充电时的膨胀率也非常高。然而，即使在如此大的膨胀率下，上述的结构也可抑制电流收集网络的退化，尤其当 B 相中含有至少一种选自 Ti、Zr、Ni、Cu 和 Fe 的元素时，充电过程合金

材料微粒的断裂不再发生，并且即使在快速充电/放电的情形下，也可实现优异的循环性能。

本发明的创新点在后附的权利要求中列出，结合附图通过下面的详细描述将更好地从结构和内容两方面理解和领会本发明以及本发明的其它目的和特点。

附图简述

图1为一硬币型电池的横截面图，该电池是基于本发明的非水电解质二次电池的一个实例。

发明详述

根据本发明的可以电化学地吸收和解吸 Li 的合金材料与传统合金材料相比具有不同的特点。本发明的合金材料包括主要由 Si 组成的 A 相和包含过渡金属元素和 Si 的金属间化合物的 B 相。这种合金材料减弱了膨胀的损害并且抑制了由于膨胀和收缩导致的所得负极的电导率下降。因此，用于本发明非水电解质二次电池的包括此合金材料的负极具有高的容量和优异的循环特性。

A 相是能够电化学地与 Li 反应从而吸收或解吸 Li 的相。A 相主要由 Si 组成，并且优选仅由 Si 组成。当 A 相仅由 Si 组成时，单位重量或单位体积的合金材料可以吸收和解吸极大量的 Li。然而，由于 Si 本身是半导体，具有差的导电性。因此在 A 相中加入少量其它元素例如磷(P)、硼(B)、氢(H)或过渡金属元素是非常有效的，其加入量不高于约 5 重量%。

B 相包含由过渡金属元素和 Si 的金属间化合物。含有 Si 的金属间化合物与 A 相具有高的亲和性。因此在 A 相和 B 相的界面上不会发生断裂，尤其是在充电时合金材料体积膨胀的过程中。而且 B 相比主要由 Si 组成的 A 相具有更高的电导率和硬度。因此 B 相补偿了 A 相的差电导性的缺陷，并抵抗膨胀的压力从而保持合金材料颗粒的

形状。可以存在两种或多种 B 相。也就是说，两种或多种各自具有不同组成的金属间化合物可以作为 B 相存在。例如，当使用 M 代表过渡金属元素时， MSi_2 和 MSi 可以存在于合金颗粒中。而且各自具有不同过渡金属元素的金属间化合物，例如 M^1Si_2 和 M^2Si_2 (M^1 与 M^2 不同)也可以存在于合金颗粒中。

A 相和/或 B 相中含有微晶或无定形区域。如果使用晶体结构的合金材料，在吸收 Li 时合金微粒易于破碎，从而引起负极电流收集性能的迅速下降，进而使整个电池性能下降。相反的，如果使用微晶或无定形合金，合金微粒在吸收 Li 时的体积膨胀也不容易使之破碎。

在微晶或无定形区域含有 A 相和/或 B 相，晶体的适宜尺寸优选不大于 100 nm，更优选不小于 5 nm 且不大于 100 nm。如果晶体的尺寸大于 100 nm，晶体间的颗粒边界减少，致使对颗粒破碎(晶间破碎)抑制的作用降低。反之，如果晶体的尺寸小于 5 nm，晶体间的颗粒边界增加，会导致合金材料电导性的降低，活性材料导电性的降低会增加负极的极化，进而降低整个电池的容量。

含有合金材料的 A 相和 B 相的状态可以通过 X 射线衍射分析来确定。

首先将待测合金材料样品放入样品盒中，以使其不在任何特定方向取向。例如，在不加压下将合金材料放入样品盒中。特别是将合金材料放入样品盒后，要将样品盒用平板覆盖，防止合金从样品盒中洒落。另外，轻微振动样品盒，这样即使当移走平板后，合金材料也不会从样品盒中洒落。

待测样品在形成负极前可以为粉末状。或者待测样品已制成为负极后从负极的电极材料混合物中收集该材料样品然后在研钵中粉碎，以使材料混合物的颗粒充分彼此分离。在进行 X 射线衍射分析中，样品盒中所含样品的上表面，即 X 射线的入射面需为平面，且该平面需与测角器的旋转轴一致，这种布置可以使衍射角和强度的测量误

差最小。

使用CuK α 作为X射线源，在衍射角 2θ 为 10° 到 80° 之间，对使用上述方法制备的样品进行X射线衍射分析。确定所得的衍射光谱中是否有归属于A相和/或B相晶面的峰。

例如，在含非无定形Si的相中，其衍射光谱会反映出Si的晶面，其各个峰的归属为：在衍射角 $2\theta=28.4^\circ$ 的峰归属于晶面(111)，在衍射角为 47.3° 的峰归属于晶面(220)，在衍射角为 56.1° 的峰归属于晶面(311)，在衍射角为 69.1° 的峰归属于晶面(400)和在衍射角为 76.4° 的峰归属于晶面(331)。并且在衍射角 $2\theta=28.4^\circ$ 出现归属于晶面(111)的峰通常具有最大强度。然而，如果该相含微晶区域，将不会出现尖锐的峰，而出现相对较宽的峰。另一方面，如果合金材料中含非定形区域，该合金材料颗粒的X射线衍射光谱将会出现较宽的晕峰形式，从而无法确认半峰宽。

晶体的尺寸可以通过X射线衍射分析得到。具体的说，通过合金材料颗粒的X射线衍射光谱可以获得归属于每一相的峰的半峰宽，晶体的尺寸则可以通过由此获得的半峰宽和下面的Scherrer方程计算得出。如果每一相有一系列归属峰，则取强度最高的峰的半峰宽，进而对此半峰宽应用Scherrer方程。

晶体的尺寸D由下面的Scherrer方程(1)给出：

$$D(\text{nm}) = 0.9 \times \lambda / (\beta \times \cos \theta) \quad (1)$$

其中 λ =X射线的波长(nm)(对CuK α 为1.5405 nm)， β =上述峰的半峰宽(rad)， θ =上述峰角度 2θ 的一半(rad)。

一般来说，最强峰会在衍射角 2θ 在 10° 到 80° 间出现，更优选在衍射角 2θ 为 20° 到 35° 之间出现。

使用CuK α 射线作为X射线源，对合金材料进行X射线衍射分析时，在所得衍射光谱中，在衍射角 2θ 为 10° 到 80° 间或 2θ 为 20° 到 35° 间的最强峰优选具有 0.09° 或更大的半峰宽。在此情况下，

晶体的尺寸可以确定为 100 nm 或更小。

除了上述手段外, AFM(原子力显微镜)或 TEM(透射电子显微镜)也可用来对合金材料颗粒进行观测, 其中晶体的尺寸可以被直接测量。另外, 在合金材料中 A 相和 B 相的比例(相组成)可以使用 EDX(能量弥散 X 射线探测(energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS)))或类似手段测量。

在活性材料中, A 相的重量占 A 相与 B 相总重量的百分率大于 40%且不大于 95%。当 A 相的重量分率大于 40%时, 可以有效地达到高容量。当 A 相的重量分率为 95%或更小时, A 相的弱电导性可以由 B 相弥补, 并且可以有效保持合金材料的颗粒形状, 以及合金材料的颗粒容易制成晶体或无定形。为了使这些效果更加显著, 优选 A 相的重量占 A 相与 B 相总重量的百分率不小于 65%并且不大于 85%, 更优选为不小于 70%并且不大于 80%。

B 相中的过渡金属元素为至少一种选自 Ti、Zr、Ni、Cu 和 Fe 的元素, 优选是从 Ti 和 Zr 中选取的至少一种。这些元素的硅化物比其它元素的硅化物具有更高的电导和更高的硬度。

根据本发明的合金材料中 Si 的含量优选至少为 60 重量%。当合金材料中 Si 的重量分率为 60%或更高时, Si 与过渡金属形成的金属间化合物(硅化物)致使 A 相超过 40 重量%, 因此, 可以有效地实现达到高的容量。

下面给出不同过渡金属元素下合金中 Si 的优选含量。

当过渡金属元素为 Ti 时, 所述合金材料中 Si 的含量优选为 72.4 重量%至 97.7 重量%, 需要指出的是当过渡金属元素为 Ti 时, 优选 B 相中含有 TiSi_2 。

当过渡金属元素为 Zr 时, 所述合金材料中 Si 的含量优选为 62.8 重量%至 96.9 重量%。

当过渡金属元素为 Ni 时, 所述合金材料中 Si 的含量优选为 69.4

重量%至 97.45 重量%。

当过渡金属元素为 Cu 时,所述合金材料中 Si 的含量优选为 68.2 重量%至 97.35 重量%。

当过渡金属元素为 Fe 时,所述合金材料中 Si 的含量优选求为 70 重量%至 97.5 重量%。

在所述合金材料中,其颗粒的破碎得到显著抑制,其原因是 A 相吸收 Li 膨胀而导致的移位运动被微晶间的晶体边界所阻止。在这种方式下,通过抑制负极中所含合金材料的颗粒的破碎,可以获得在充电/放电循环中不退化的非水电解质二次电池。

对本发明的合金材料的制备方法并没有特别限定。将举例描述机械合金的方法,如在 Kinzoku Xairyo Katsuyou Jiten 《金属材料应用手册》(日本工业研究中心株式会社 870(1999))所述,其他的例子包括浇铸、气态原子化、液相淬火、离子束喷溅、真空沉积、镀层和气相化学反应。其中机械合金的方法是使含有 Si 和过渡金属元素的原料混合,然后对该混合物进行机械合金操作。该工艺在对每一相晶体形态的控制方面尤其优选。

在进行机械合金操作之前,可以进行将原料混合物熔融然后将熔融物淬火固化的步骤。然而,尤其优选在对含有 Si 和过渡金属元素原料的混合物进行机械合金操作时,不进行任何熔融和淬火操作,以使 Si 和过渡金属进行有效合金并有效实现对晶体的尺寸的控制。

合金材料的原料并未进行特别限制。可以使用例如由单质、合金、固态溶液以及金属间化合物组成的材料。

除了上述合金材料外,根据需要本发明的负极可包含一种导电剂,所述导电剂的实例包括石墨如天然石墨(片状石墨)、人工石墨和鳞状石墨,炭黑如乙炔黑、科琴炭黑(ketjen black)、槽法炭黑、炉法炭黑、灯黑和热裂炭黑,导电纤维如碳纤维和金属纤维,金属粉末如铜粉末和镍粉末,以及有机导电材料如聚亚苯基类衍生物。上述材料

可以单独使用，也可以两种或以上结合使用。在这些材料之中，考虑密度、对电解质的稳定性、容量以及成本等方面优选石墨。

当负极包含导电剂时，对所述导电剂的含量并未作任何限制，但优选为每 100 重量份的合金材料中含 1 到 50 重量份，更优选为 1 到 40 重量份的导电剂。需要指出的是由于本发明的合金材料本身就具有良好的导电性，即使不使用导电剂，也可获得导电性良好的负极。

通过将合金材料、导电剂(如需要)、粘合剂以及分散介质混合而形成负极材料混合物，将此混合物模塑成预定的形状或应用于电流收集器，然后干燥而获得所述负极。

优选粘合剂为在负极的电势范围内对 Li 为电化学惰性并对其它物质有尽可能小的影响的材料。合适的例子包括苯乙烯-丁二烯共聚橡胶、聚丙烯酸、聚乙烯、聚氨酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、羧甲基纤维素和甲基纤维素。本发明中所用的负极在充电过程中体积变化很大。因此，能够以弹性方式适应该体积变化的苯乙烯-丁二烯共聚橡胶和即使在体积变化时仍能提供牢固粘合的聚丙烯酸是优选的。对于加入粘合剂的量，从维持负极结构的角度考虑加入量越多越好，而从增强电池容量和放电性能的角度考虑，则加入量越少越好。

本发明的非水电解质二次电池包括上述的负极、能够电化学地吸收和解吸 Li 的正极、和非水电解质。

非水电解质可以为凝胶电解质或固体电解质，但通常为溶于非水溶剂中溶质的电解质。非水溶剂的例子包括环状碳酸酯如碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸丁烯酯(BC)和碳酸亚乙烯酯(VC)，链状碳酸酯如碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸乙基甲酯(EMC)和碳酸二丙酯(DPC)，脂肪碳酸酯如甲酸甲酯、乙酸甲酯、丙酸甲酯和丙酸乙酯， γ -内酯如 γ -丁内酯，链醚如 1,2-二甲氧基乙烷(DME)、1,2-二乙氧基乙烷(DEE)以及乙氧基甲氧基乙烷(EME)，环醚如四氢呋

喃和 2-甲基四氢呋喃，非质子有机溶剂如二甲基苯磺酸、1,3-二氧戊环、甲酰胺、乙酰胺、二甲基甲酰胺、二氧戊环、乙腈、丙腈、硝基甲烷、甘醇甲基乙基醚(ethyl monoglyme)、磷酸三酯、三甲氧基甲烷、二氧戊环衍生物、环丁砜、甲基环丁砜、1,3-二甲基-2-咪唑啉硫酮、3-甲基-2-噁唑烷酮、碳酸丙烯酯衍生物、四氢呋喃衍生物、乙醚、1,3-丙磺酸内酯、苯甲醚、二甲基亚砜、N-甲基-2-吡咯烷酮、丁基二甘醇二甲醚、甲基四乙醇二甲醚以及 γ -丁内酯衍生物。优选将这些物质结合使用。

溶解于非水溶剂中的溶质的实例包括： LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低碳脂族羧酸锂、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、氯硼酸锂、四苯基硼酸锂以及亚氨基锂。上述材料可以单独使用，也可以两种或以上结合使用。溶质在非水溶剂中的浓度未作特别限制，其适宜浓度为 0.2-2.0 mol/L，最好为 0.5-1.5 mol/L。

正极可以为任何传统使用的或相关领域公开的正极，本发明对此无任何特定的限制。一般而言，正极包括正极活性材料、导电剂和粘合剂。正极活性材料可以为任何传统使用的或相关领域公开的正极材料，没有任何特定的限制。然而，优选含有过渡金属的锂化合物。含有过渡金属的锂化合物的典型实例包括但不限于 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 。在这些含过渡金属的锂化合物中，M 为至少一种选自 Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb 和 B 的元素，x 的值从 0 到 1.2，y 的值从 0 到 0.9，z 的值从 2.0 到 2.3。当电池充电或放电时 x 值相应增加或减小。也可使用过渡金属硫属元素化物、钒氧化物及其锂化物、铌氧化物及其锂化物、包含一种有机导电物质的共轭聚合物，chevrel 相化合物等作为正极活性材料。可以结合使用多种

活性材料。

正极与负极间的隔膜由微孔薄膜制成，该薄膜具有大的离子渗透性，预定的机械强度以及电子绝缘性。优选使用聚丙烯、聚乙烯、聚亚苯基硫醚、聚对苯二甲酸乙二酯、聚酰胺、聚酰亚胺等制成的微孔薄膜，因为上述材料对非水溶剂有良好的耐性和良好的疏水性。可单独使用这些材料，也可两种或多种结合使用。从生产成本的角度考虑，使用便宜的聚丙烯较为有利。从赋予电池耐回流的性能考虑，优选使用具有 230℃或更高的热变形温度的聚对苯二甲酸乙二酯、聚酰胺、聚酰亚胺等。另外，可以使用由玻璃纤维或类似物、无纺布、机织织物制成的薄片。隔膜的厚度一般为 10 μ m 到 300 μ m。隔膜的孔隙率根据电导率、离子渗透率、材料等确定，一般优选的孔隙率为 30% 至 80%。

本发明可应用于不同形状的非水电解质二次电池，例如圆柱形、板形、硬币形和矩形等，本发明对电池形状并未作任何特定限制。本发明可应用于各种密封形式的电池，例如将粉末生成元件如电极和电解质装入金属电池外壳或层合膜制成的外壳中的电池，本发明对电池的密封方式未作任何限定。

下面将通过实施例与对比例详细描述本发明。然而下述的实施例只是本发明的优选实施方式，因此本发明并不受下述实施例的限制。

实施例 1

在实施例和对比例中，负极和硬币状电池将以下述方式制备，并对其循环寿命与放电容量进行评价。

(1) 合金材料的制备

以金属形式的 Ti、Zr、Ni、Cu 和 Fe 用作过渡金属元素 M 原料。每一金属以颗粒状存在，其纯度为 99.9%，粒径为 100 μ m 到 150 μ m。

另外,对于作为原料 Si 的 Si 粉,其纯度为 99.9%,平均粒径为 $3\mu\text{m}$ 。

这些原料按下述重量比例进行混合。在 MSi_2 将形成 B 相的假定下,按下述比例混合可以使得到的合金中 A 相重量占 A 相与 B 相总重量的分率大约为 80%。

Ti:Si=9.2 : 90.8

Zr:Si=12.4 : 87.6

Ni:Si=10.2 : 89.8

Cu:Si=10.6 : 89.4

Fe:Si=10.2 : 89.8

将 3.5 kg 上述每一种混合物放入振动碾磨器(Fv-20 型由 Chuo Kakohki Co., Ltd.制造)的容器中。然后放入 2 cm 直径的不锈钢珠,其占容器内部体积的 70%,容器抽真空后,充入 Ar 气(纯度为 99.999%,由 Nippon Sanso Corporation 生产)以提供容器内的压力为一个大气压。在此条件下进行机械合金操作。碾磨条件为振幅 8 mm 和旋转频率 1200 rpm。在上述条件下进行机械合金操作 80 小时。

从容器中移出通过上述工序获得的 Ti-Si、Zr-Si、Ni-Si、Cu-Si、Fe-Si 合金并测量其粒径分布。结果发现这些合金材料具有从 $0.5\mu\text{m}$ 到 $80\mu\text{m}$ 的宽粒径分布。对这些材料进行筛分($10\mu\text{m}$ 筛目)得到 Ti-Si 材料(在此及后称为合金材料 a)、Zr-Si 材料(合金材料 b)、Ni-Si 材料(合金材料 c)、Cu-Si 材料(合金材料 d)和 Fe-Si 材料(合金材料 e),每一材料具有 $8\mu\text{m}$ 的最大粒径和 $5\mu\text{m}$ 的平均粒径。

使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线作为辐射源,对合金 a 进行 X 射线衍射分析。所得光谱表明合金 a 为晶体结构。在其 X 射线衍射光谱中获得在衍射角 2θ 为 10° 到 80° 间的最强衍射峰。合金 a 的晶体的尺寸可以通过所获的半峰宽和 Scherrer 方程计算得出。其晶体的尺寸为 10 nm。

X 射线衍射分析的结果表明合金材料 a 中存在一个仅含 Si 的相(A 相)和一个 TiSi_2 相(B 相)。假定在合金中只含有这两相,计算仅含

Si 的相和 TiSi_2 相的比例，其重量比为 $\text{Si}:\text{TiSi}_2=80:20$ 。

对合金材料 b、c、d 和 e 也进行了同样的 X 射线衍射分析，并计算了其晶体的尺寸以及 A 相和 B 相的重量比。所得结果与合金材料 a 相同。

用透射电子显微镜(TEM)观察部分合金 a。结果为：仅含 Si 的相由无定形区域和晶粒(晶体)组成，晶体的尺寸为约 10 nm； TiSi_2 相由晶粒(晶体)组成，晶体的尺寸约为 15 到 20nm。合金 b、c、d 和 e 也以同样方式进行测量，所得结果与合金 a 相同。

(2) 负极的制备

使用上述合金材料 a-e、石墨和粘合剂，按下述方法制备负极。将每一种合金材料与石墨(SP-5030, 由 Nippon Graphite Industries, Ltd. 生产)、聚丙烯酸粘合剂(平均分子量: 150,000, 由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 生产)按重量比 70.5:21.5:7 进行混合得到负极材料混合物。将上述负极材料混合物形成直径 4 mm、厚度 0.3 mm 的片，该负极片在 200°C 下干燥 12 小时。干燥后的负极片厚度为 $300\mu\text{m}$ ，孔隙率为 26.6%，密度为 1.721 g/cm^3 。分别由合金 a 到 e 制成的负极片分别命名为负极 a 到 e。

(3) 正极的制备

将二氧化锰与氢氧化锂按摩尔比 2:1 混合，将该混合物在 400°C 下于空气中烘烤 12 小时以获得锰酸锂。

所得锰酸锂与导电剂炭黑和粘合剂氟碳树脂聚四氟乙烯按重量比 88:6:6 进行混合获得正极材料混合物。所用粘合剂为水分散体。正极材料混合物形成直径 4 mm 和厚度 1.0 mm 的片，所得正极片在 250°C 下干燥 12 小时。

(4) 硬币形电池的制备

制备如图 1 所示的硬币形非水电解质二次电池, 该电池的外径为 6.8 mm, 厚度为 2.1 mm。

也作为正极末端的正极外壳 1 由具有良好防腐性的不锈钢制成, 也作为负极末端的负极外壳 2 由与正极外壳 1 相同材料的不锈钢制成。使正极外壳 1 与负极外壳 2 绝缘隔离的垫圈 3 由聚丙烯制成。在垫圈 3 与正极外壳 1 与负极外壳 2 接触的部分涂覆沥青。碳糊 8a 和 8b 分别涂覆于正极外壳 1 和负极外壳 2 的内表面。

负极片 5 中所含的活性材料必须与锂形成合金。因此, 在电池组装时必须在加压下使锂箔 4 与负极片 5 的表面结合在一起。电池组装后, 在电解质存在的情形下, 锂箔 4 被负极电化学地吸收, 从而在负极 5 中形成锂合金。

将聚乙烯无纺布制成的隔膜 6 插入正极 7 和上述方式得到的负极 5 之间。通过将六氟磷酸锂(LiPF_6)以 1 mol/l 的浓度溶于体积比 1:1 的碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯的混合溶剂中制备电解质。使用负极片 a 到 e 制备的电池分别命名为电池 a 到 e。这些电池的设计容量为 6 mAh。

(5) 电池评价

在 20℃ 恒温房间内在恒定电流下对电池 a 到 e 进行充电和放电。充电电流为 2 C (1 C 为 1 小时速率电流), 放电电流为 0.2 C, 电池电压为 2.0 到 3.3 伏特。重复进行 200 次充电/放电循环。

将电池在第 2 次循环时的放电容量定义为初始放电容量。将第 200 次循环的放电容量与第 2 次循环的放电容量的百分数比值定义为容量保持率。容量保持率越接近 100%, 电池的循环寿命越好。表 1 给出了电池的初始放电容量和容量保持率。

表 1

	A 相	B 相	初始放电容量(mAh)	容量保持率(%)
电池 a	Si	TiSi ₂	6	95
电池 b	Si	ZrSi ₂	5.9	90
电池 c	Si	NiSi ₂	5.9	90
电池 d	Si	CuSi ₂	5.8	88
电池 e	Si	FeSi ₂	5.9	88

对比例 1

使用 Co 或 Mn 作为过渡金属元素 M 的金属原料。每一金属以颗粒状存在，其纯度为 99.9%，颗粒尺寸为 100 到 150 μm 。

作为原料 Si 的 Si 粉，其纯度为 99.9%，平均粒径为 3 μm 。

这些原料按下述重量比例进行混合。在假定 MSi₂ 形成 B 相下，按下述比例混合可以使得到的合金材料中 A 相重量占 A 相与 B 相总重量的分率大约为 80%。

Co:Si=10.2 : 89.8

Mn:Si=9.9 : 90.1

将上述粉末混合物在与实施例 1 相同的条件下分别进行机械合金操作。所得的合金使用相同的方法筛分，获得 Co-Si 合金材料(在此及后称为合金 f)和 Mn-Si 合金材料(合金 g)，每一材料具有 8 μm 的最大粒径和 5 μm 的平均粒径。另外，使用合金材料 f 和合金材料 g 按与实施例 1 相同的方法制备负极片 f 和 g。利用负极片 f 和 g 分别制备电池 f 和 g 并进行评价。表 2 给出了评价结果。

表 2

	A 相	B 相	初始放电容量(mAh)	容量保持率(%)
电池 f	Si	CoSi ₂	5.9	50
电池 g	Si	MnSi ₂	5.8	50

在 200 次循环时实施例 1 的电池 a 到 e 比比例 1 中的电池 f 和 g 显示出了更高的容量保持率,因此在反复快速充电/放电循环时电池 a 到 e 具有更好的寿命特性。

尽管还不清楚具体细节,但造成电池循环特性下降的主要原因被认为是充放电过程中导致的电流收集网络的退化。也就是说,由于锂离子吸收和解吸时合金材料的膨胀与收缩打破了电极中颗粒的联结,所以颗粒游离或无序,进而损害了电流收集特性并增加了整个负极的电阻。这种性能的下降在大电流反复快速充电/放电时变得更加明显。

然而,在实施例 1 中,这种性能的下降被抑制,其原因可能是增强了合金材料在充电时的耐膨胀性。表 1 与表 2 的比较还表明了合金材料的耐膨胀性随过渡金属的种类而明显不同。含有 Ti、Zr、Ni、Cu 或 Fe 的合金材料比含有 Co 或 Mn 的合金材料具有更高的电导率和更高的硬度,这些特性被认为可以抑制充电时材料颗粒的破碎和增强充电时合金材料的耐膨胀性。

但是,对比例 1 中的电池在通常的充电/放电循环条件下(例如在 1 C 电流下充电/放电)也显示出充分好的循环特性。因此,这些电池即使在要求快速充电/放电条件下也比使用传统合金材料的电池具有更好的性能。

实施例 2

该实施例详细讨论了合金材料晶体的尺寸。

表 3 给出了通过改变机械合金操作的条件(频率和操作时间)而使

合金材料晶体的尺寸改变。除合金材料晶体的尺寸变化外，使用与实施例 1 相同的方法制备不同的合金材料使 A 相与 B 相重量比为 80:20。这些合金筛分后获得 Ti-Si 合金材料、Zr-Si 合金材料、Ni-Si 合金材料、Cu-Si 合金材料和 Fe-Si 合金材料，每一材料具有 $8\mu\text{m}$ 的最大粒径和 $5\mu\text{m}$ 的平均粒径。

使用与实施例 1 相同的方法，利用通过对每一合金材料进行 X 射线衍射分析获得的最强衍射峰的半峰宽与 Scherrer 方程计算 A 相中的晶体的尺寸。

尽管表 3 中只给出了 A 相中晶体的尺寸，B 相中晶体的尺寸与 A 相中晶体的尺寸相同。

控制机械合金操作的条件举例如下：

为获得晶体的尺寸为 0 nm 的合金材料，操作条件为：振幅 8 mm，旋转频率 1200 rpm，操作时间 2000 小时。X 射线衍射分析表明为无定形衍射光谱，其中没有任何峰的半峰宽可以确定，微晶的尺寸为 0 nm。

为获得晶体的尺寸约为 5 nm 的合金材料，操作条件为：振幅 8 mm，旋转频率 1200 rpm，操作时间 300 小时。

为获得晶体的尺寸为 50 nm 的合金材料，操作条件为：振幅 8 mm，旋转频率 1200 rpm，操作时间 4 小时。

为获得晶体的尺寸为 100 nm 的合金材料，操作条件为：振幅 8 mm，旋转频率 1200 rpm，操作时间 1 小时。

为获得晶体的尺寸为 200 nm 的合金材料，操作条件为：振幅 8 mm，旋转频率 1200 rpm，操作时间 0.3 小时。

除了使用上述的合金材料按与实施例 1 相同的方法制备负极片。使用制备的负极制备电池并进行评价。评价结果见表 3。

表 3

A 相	B 相	A 相晶体的尺寸	初始放电容量(mAh)	容量保持率(%)
Si	TiSi ₂	0	5.5	95
Si	TiSi ₂	5	5.9	95
Si	TiSi ₂	50	6	93
Si	TiSi ₂	100	6	90
Si	TiSi ₂	200	6	50
Si	ZrSi ₂	0	5.5	95
Si	ZrSi ₂	5	5.9	95
Si	ZrSi ₂	50	6	93
Si	ZrSi ₂	100	6	90
Si	ZrSi ₂	200	6	50
Si	NiSi ₂	0	5.5	95
Si	NiSi ₂	5	5.9	95
Si	NiSi ₂	50	6	93
Si	NiSi ₂	100	6	90
Si	NiSi ₂	200	6	50
Si	CuSi ₂	0	5.5	95
Si	CuSi ₂	5	5.9	95
Si	CuSi ₂	50	6	93
Si	CuSi ₂	100	6	90
Si	CuSi ₂	200	6	50
Si	FeSi ₂	0	5.5	95
Si	FeSi ₂	5	5.9	95
Si	FeSi ₂	50	6	93
Si	FeSi ₂	100	6	90
Si	FeSi ₂	200	6	50

表 3 清楚的表明当 A 相的晶体的尺寸为 100 nm 或更小时, 200 次循环后电池的容量很高并且容量保持率也很高。当晶体的尺寸大于 100 nm 时, 合金材料由于充电/放电时的膨胀和收缩而易于破碎, 这被认为是造成电流收集网络退化的主要原因。而当晶体的尺寸小于 5 nm 时, 电池容量也轻微下降。这种轻微下降的原因可能是过小的晶体的尺寸增加了晶体间的晶粒边界, 进而降低了导电性并增加了充放电时的电阻。因此理想的晶体的尺寸为 5 nm 到 100 nm。表 3 还表明了当晶体的尺寸为 5 nm 到 50 nm 时 200 次循环后的电池容量和容量保持率更高。

实施例 3

使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线作为射线源对合金材料进行 X 射线衍射分析后获得的衍射光谱中, 该例详细讨论了衍射角 2θ 在 10° 到 80° 间最强衍射峰的半峰宽。

表 4 给出了通过改变机械合金操作(频率和操作时间)改变最强衍射峰的半峰宽。除半峰宽变化外, 使用与实施例 1 相同的方法按 A 相与 B 相重量比 80:20 制备不同的合金材料。这些材料筛分后获得 Ti-Si 合金材料、Zr-Si 合金材料、Ni-Si 合金材料、Cu-Si 合金材料和 Fe-Si 合金材料, 每一材料具有 $8\mu\text{m}$ 的最大粒径和 $5\mu\text{m}$ 的平均粒径。

表 4 中只给出了归属于 A 相的半峰宽, 但归属于 B 相的半峰宽与 A 相的相同。

如下控制机械合金操作的条件。

为获得最强衍射峰半峰宽为 0.05° 的合金材料, 操作条件为: 振幅 8 mm, 旋转频率 1200 rpm, 操作时间 0.35 小时。

为获得最强衍射峰半峰宽为 0.1° 的合金材料, 操作条件为: 振幅 8 mm, 旋转频率 1200 rpm, 操作时间 1.3 小时。

为获得最强衍射峰半峰宽为 0.4° 的合金材料, 操作条件为: 振

幅 8 mm，旋转频率 1200 rpm，操作时间 18 小时。

为获得最强衍射峰半峰宽为 0.5° 的合金材料，操作条件为：振幅 8 mm，旋转频率 1200 rpm，操作时间 27 小时。

为获得最强衍射峰半峰宽为 1° 的合金材料，操作条件为：振幅 8 mm，旋转频率 1200 rpm，操作时间 100 小时。

为获得最强衍射峰半峰宽为 2° 的合金材料，操作条件为：振幅 8 mm，旋转频率 1200 rpm，操作时间 380 小时。

除了使用上述合金材料按与实施例 1 相同的方法制备负极片。使用制备的负极制作电池并进行评价。表 4 给出了 200 次循环后的电池容量保持率。

表 4

A相	B相	半峰宽(°)	容量保持率(%)
Si	TiSi ₂	0.05	80
Si	TiSi ₂	0.1	95
Si	TiSi ₂	0.4	95
Si	TiSi ₂	0.5	95
Si	TiSi ₂	1	95
Si	TiSi ₂	2	95
Si	ZrSi ₂	0.05	80
Si	ZrSi ₂	0.1	95
Si	ZrSi ₂	0.4	95
Si	ZrSi ₂	0.5	95
Si	ZrSi ₂	1	93
Si	ZrSi ₂	2	90
Si	NiSi ₂	0.05	80
Si	NiSi ₂	0.1	95
Si	NiSi ₂	0.4	95
Si	NiSi ₂	0.5	95
Si	NiSi ₂	1	93
Si	NiSi ₂	2	90
Si	CuSi ₂	0.05	80
Si	CuSi ₂	0.1	95
Si	CuSi ₂	0.4	95
Si	CuSi ₂	0.5	95
Si	CuSi ₂	1	93
Si	CuSi ₂	2	90
Si	FeSi ₂	0.05	80
Si	FeSi ₂	0.1	95
Si	FeSi ₂	0.4	95
Si	FeSi ₂	0.5	95
Si	FeSi ₂	1	93
Si	FeSi ₂	2	90

表 4 表明当半峰宽为 0.1° 或更大时, 电池的循环 200 次后的容量保持率很高。相反, 当半峰宽小于 0.1° 时, 合金材料相对较高晶体化, 并不是微晶状态。这可能是合金颗粒因充放电过程中的膨胀收缩而破碎, 进而造成负极电流收集网络破坏。

实施例 4

该例详细讨论了 A 相在合金材料中的比例。

基于 MSi_2 形成 B 相的假设, 将原材料按 A 相重量占所得合金材料中 A 相与 B 相的总重量的 30%到 98%混合, 如表 5 所示。除上述原材料配比不同外, 使用与实施例 1 相同的方法制备不同的合金材料。这些合金筛分后获得 Ti-Si 合金材料、Zr-Si 合金材料、Ni-Si 合金材料、Cu-Si 合金材料和 Fe-Si 合金材料, 每一材料具有 $8\mu\text{m}$ 的最大粒径和 $5\mu\text{m}$ 的平均粒径。

使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线作为辐射源, 对每一合金材料进行 X 射线衍射分析。所得衍射光谱表明材料为晶体结构。在 X 射线衍射光谱中还获得了衍射角 2θ 在 10° 到 80° 间最强衍射峰的半峰宽。基于上述半峰宽和 Scherrer 方程, 可计算各种材料的晶体的尺寸。计算所得的晶体的尺寸为 10 nm。

按实施例 1 相同的方法使用上述合金材料制备负极片。使用制备的负极制作电池并进行评价。表 5 给出了 200 次循环后的电池容量保持率。

表 5

		A 相占 A 相与 B 相总重量的比例(重量%)											
		30	40	50	80	95	98						
A 相	B 相	左上: M 含量(重量%), 右上: Si 含量(重量%)											
		左下: 放电容量(mAh), 右下: 电池容量保持率(%)											
Si	TiSi ₂	32.21	67.79	27.61	72.39	23	77	9.2	90.8	2.3	97.7	0.92	99.08
Si		5.5	95	5.8	95	5.9	95	6	95	6.1	92	6.2	50
Si	ZrSi ₂	43.31	56.69	37.1	62.9	30.9	69.1	12.38	87.62	3.09	96.91	1.24	98.76
Si		5.5	90	5.8	90	5.9	90	6	90	6.1	88	6.2	50
Si	NiSi ₂	35.76	64.24	30.66	69.34	25.5	74.5	10.22	89.78	2.55	97.45	1.02	98.98
Si		5.5	90	5.7	90	5.8	90	5.9	90	6.0	88	6.2	50
Si	CuSi ₂	37.15	62.85	31.83	68.17	26.5	73.5	10.61	89.39	2.65	97.35	1.06	98.94
Si		5.5	88	5.7	88	5.8	88	5.9	88	6.0	86	6.2	50
Si	FeSi ₂	35.8	64.2	30.69	69.31	25.6	74.4	10.23	89.77	2.56	97.44	1.02	98.98
Si		5.5	88	5.7	88	5.8	88	5.9	88	6.0	86	6.2	50

从表 5 可以看出当合金材料中 A 相的重量分率小于 95 重量%时, 电池的 200 次充放电循环后的容量保持率很高。表 5 还表明了当在合金材料中 A 相的重量分率小于 40 重量%时, 电池容量略有下降。因此, 当合金材料中 A 相的重量分率为 40 重量%到 95 重量%之间时, 可以同时获得高的电池容量和好的循环使用特性。

对比例 2

基于 MSi_2 形成 B 相的假设, 将原材料按 A 相重量占合金总重量的 30%到 98%混合, 如表 6 所示。除上述原材料配比不同外, 使用与对比例 1 相同的方法制备不同的合金材料。这些合金筛分后获得 Co-Si 合金材料和 Mn-Si 合金材料, 每一材料具有 $8\mu\text{m}$ 的最大粒径和 $5\mu\text{m}$ 的平均粒径。

使用 CuK α 射线作为辐射源, 对每一合金材料进行 X 射线衍射分析。所得衍射光谱表明材料为晶体结构。在 X 射线衍射光谱中还获得了衍射角 2θ 在 10° 到 80° 间最强衍射峰的半峰宽。基于上述半峰宽和 Scherrer 方程, 可计算各种合金的晶体的尺寸。计算所得的晶体的尺寸为 10 nm。

除了使用上述合金材料按与实施例 1 相同的方法制备负极片。使用制备的负极制作电池并进行评价。表 6 给出了 200 次循环后的电池容量保持率。

表 6

		A 相占 A 相与 B 相总重量的比(重量%)											
		30	40	50	80	95	98						
A 相	B 相	左上: M 含量(重量%), 右上: Si 含量(重量%)											
		左下: 放电容量(mAh), 右下: 电池容量保持率(%)											
Si	CoSi ₂	35.83	64.17	31.23	68.77	25.6	74.4	10.24	89.76	2.56	97.44	1.02	98.98
Si		5.4	90	5.7	60	5.8	50	6	40	6.0	30	6.2	20
Si	MnSi ₂	34.6	65.4	29.66	70.34	24.7	75.3	9.89	90.11	2.47	97.53	0.99	99.01
Si		5.4	90	5.7	60	5.8	50	5.9	40	6.0	30	6.2	20

表 6 表明在使用 Co 或 Mn 作为过渡金属元素时，当 A 相重量分率大于 40%时，电池容量很高，但循环 200 次后的电池容量保持率明显较低。

这可能是因为在当使用 Co 或 Mn 作为过渡金属元素时，不能明显增强合金材料对充电时膨胀的抵抗，进而不能有效抑制合金颗粒在充电时的破碎。

但是，对比例 2 中的电池在通常的充电/放电循环条件下(例如在 1 小时速率电流下充电/放电)也显示出良好的循环特性。因此，这些电池即使在需要快速充放电下也应比使用传统合金材料的电池具有更好的性能。

本发明提供了一种可以作为各种电子设备，如手机和数码相机主要能源和记忆备用能源的非水电解质二次电池。本发明还提供了要求高电池容量和即使大电流下快速充放电也显示良好循环性能的非水电解质二次电池。

尽管本发明以目前优选的实施方式进行了说明，但应理解的是上述阐述并非对本发明的限制。阅读上述公开后所做的各种改变和改进对本领域技术人员都是显而易见的。因此，后附的权利要求涵盖了所有在本发明精神和范围内的改变和改进。

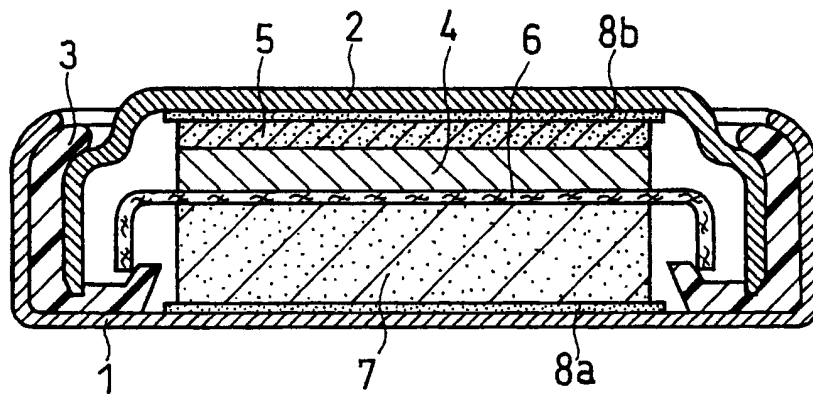


图1