



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102074701 A

(43) 申请公布日 2011. 05. 25

(21) 申请号 201010593226. 9

代理人 寿宁 张华辉

(22) 申请日 2005. 12. 23

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

60/639, 275 2004. 12. 28 US

60/680, 271 2005. 05. 12 US

60/699, 285 2005. 07. 14 US

H01M 4/505(2010. 01)

H01M 4/525(2010. 01)

H01M 10/0525(2010. 01)

H01M 10/058(2010. 01)

(62) 分案原申请数据

200580045007. 4 2005. 12. 23

(71) 申请人 波士顿电力公司

地址 美国麻州 01581 西自治市西公园路

2200 号 320 室

(72) 发明人 克莉丝蒂娜·M·兰普-欧妮露德

(74) 专利代理机构 北京中原华和知识产权代理

有限责任公司 11019

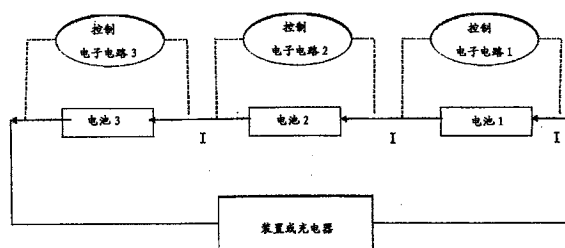
权利要求书 8 页 说明书 20 页 附图 5 页

(54) 发明名称

锂离子二次电池

(57) 摘要

一种活性阴极材料包含一混合物,其包括:一钴酸锂与一镍酸锂的至少一者;及,由公式 $\text{Li}_{(1+x)}(\text{Mn}_{1-y}\text{A}'_{y})_{2-x}\text{O}_2$ 所代表的一锰酸尖晶石、与由公式 $\text{Li}_{(1-x)}\text{A}''_{x}\text{MPO}_4$ 所代表的一橄榄石化化合物的至少一者。于另一个实施例,一种活性阴极材料包含一混合物,其包括:一镍酸锂,选自其为由覆盖 LiCoO_2 的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 与 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 所组成的群组;及,一锰酸尖晶石,其为由公式 $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_2$ 所代表。一种锂离子电池与一种电池组各自为独立运用其包括如上所述的一种活性阴极材料的一阴极。一种形成锂离子电池的方法包括步骤:形成如上所述的一种活性阴极材料;藉由该活性阴极材料而形成一阴极电极;及,形成一阳极电极,经由一电解质而为电气接触于该阴极。一种系统包含:一种可携式电子装置;及,如上所述的一种电池组或锂离子电池。



1. 一种活性阴极材料,其包含一混合物,该混合物包括:

a) 由实验式 $\text{Li}_{x4}\text{A}^*\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ 所代表的镍酸锂,其中

$x4$ 等于或大于 0.1 且小于 1.3,

$x5$ 等于或大于 0.0 且等于或小于 0.2,

$y4$ 等于或大于 0.0 且等于或小于 0.2,

$z4$ 等于或大于 0.0 且等于或小于约 0.2,

A^* 为由钡、镁与钙所组成的群组中的至少一个成员,

Q 为由铝、锰与硼所组成群组中的至少一个成员,且

a 大于约 1.5 且小于 2.1;及

b) 下列中的至少其中之一,

(i) 钴酸锂,其视需要包含锂与钴原子至少其中之一的改性剂,其中该锂改性剂为镁和钠的至少其中之一,且该钴改性剂为镁、钠、铝、锰、硼、钛及镍的至少其中之一,以及锰酸尖晶石和橄榄石化合物的至少其中之一,及

(ii) 由实验式 $\text{Li}_{x3}\text{Ni}_{(1-z3)}\text{M}'_{z3}\text{O}_2$ 所代表的镍酸锂,其中 $0.05 < x3 < 1.2$, $0 < z3 < 0.5$, 且 M' 是一或多种选自于钴、锰、铝、硼、钛、镁、钙与锶所组成群组的元素。

2. 根据权利要求 1 的活性阴极材料,其中 $x5$ 等于零。

3. 根据权利要求 2 的活性阴极材料,其中该钴酸锂具有 LiCoO_2 的实验式。

4. 根据权利要求 2 的活性阴极材料,其中该活性阴极材料的镍酸锂为 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 。

5. 根据权利要求 4 的活性阴极材料,其进一步包括具有下式的锰酸尖晶石:

$\text{Li}_{(1+x1)}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$, 其中:

$x1$ 等于或大于 0.01 且等于或小于 0.3;

$y1$ 大于 0.0 且等于或小于 0.3;

$z1$ 等于或大于 3.9 且等于或小于 4.1;且

A' 为由镁、铝、钴、镍与铬所组成群组中的至少一个成员。

6. 根据权利要求 5 的活性阴极材料,其中该活性阴极材料包括钴酸锂,且其中 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$: $\text{Li}_{(1+x1)}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$: 钴酸锂的比值为约 0.05 与约 0.8 之间: 0.3 与约 0.7 之间: 约 0.05 与约 0.8 之间。

7. 根据权利要求 2 的活性阴极材料,其中该阴极材料包括钴酸锂,以及锰酸尖晶石和橄榄石化合物的至少其中之一。

8. 根据权利要求 2 的活性阴极材料,其包括具有式 $\text{Li}_{(1+x7)}\text{Mn}_{(2-y7)}\text{O}_{z7}$ 的锰酸尖晶石,其中 $x7$ 与 $y7$ 各独立地等于或大于 0.0 且等于或小于 1.0,而 $z7$ 等于或大于 3.9 且等于或小于 4.2。

9. 一种锂离子电池,其包括一种包含一混合物的活性阴极材料,该混合物包括:

a) 由实验式 $\text{Li}_{x4}\text{A}^*\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ 所代表的镍酸锂,其中

$x4$ 等于或大于 0.1 且小于 1.3,

$x5$ 等于或大于 0.0 且等于或小于 0.2,

$y4$ 等于或大于 0.0 且等于或小于 0.2,

$z4$ 等于或大于 0.0 且等于或小于约 0.2,

A* 为由钡、镁与钙所组成的群组中的至少一个成员，

Q 为由铝、锰与硼所组成群组中的至少一个成员，且

a 大于约 1.5 且小于 2.1；及

b) 下列中的至少其中之一，

(i) 钴酸锂，其视需要包含锂与钴原子至少其中之一的改性剂，其中该锂改性剂为镁和钠的至少其中之一，且该钴改性剂为镁、钠、铝、锰、硼、钛及镍的至少其中之一，以及锰酸尖晶石和橄榄石化合物的至少其中之一，及

(ii) 由实验式 $\text{Li}_{x3}\text{Ni}_{(1-z3)}\text{M}'_{z3}\text{O}_2$ 所代表的镍酸锂，其中 $0.05 < x3 < 1.2$, $0 < z3 < 0.5$ ，且 M' 是一或多种选自于钴、锰、铝、硼、钛、镁、钙与锶所组成群组的元素。

10. 一种电池组，其包含多个电池，其中各个电池包括一种包含一阴极混合物的活性阴极材料，该阴极混合物包括：

a) 由实验式 $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ 所代表的镍酸锂，其中

x4 等于或大于 0.1 且小于 1.3，

x5 等于或大于 0.0 且等于或小于 0.2，

y4 等于或大于 0.0 且等于或小于 0.2，

z4 等于或大于 0.0 且等于或小于约 0.2，

A* 为由钡、镁与钙所组成的群组中的至少一个成员，

Q 为由铝、锰与硼所组成群组中的至少一个成员，且

a 大于约 1.5 且小于 2.1；及

b) 下列中的至少其中之一，

(i) 钴酸锂，其视需要包含锂与钴原子至少其中之一的改性剂，其中该锂改性剂为镁和钠的至少其中之一，且该钴改性剂为镁、钠、铝、锰、硼、钛及镍的至少其中之一，以及锰酸尖晶石和橄榄石化合物的至少其中之一，及

(ii) 由实验式 $\text{Li}_{x3}\text{Ni}_{(1-z3)}\text{M}'_{z3}\text{O}_2$ 所代表的镍酸锂，其中 $0.05 < x3 < 1.2$, $0 < z3 < 0.5$ ，且 M' 是一或多种选自于钴、锰、铝、硼、钛、镁、钙与锶所组成群组的元素。

11. 根据权利要求 10 的电池组，其中该电池为串联而且无电池为并联连接。

12. 一种活性阴极材料，其包含一混合物，该混合物包括：

a) 由实验式 $\text{Li}_{x3}\text{Ni}_{(1-z3)}\text{M}'_{z3}\text{O}_2$ 所代表的镍酸锂，其中 $0.05 < x3 < 1.2$, $0 < z3 < 0.5$ ，且 M' 是一或多种选自于钴、锰、铝、硼、钛、镁、钙与锶所组成群组的元素；及

b) 下列中的至少其中之一，

(i) 钴酸锂，其视需要包含锂与钴原子至少其中之一的改性剂，其中该锂改性剂为镁和钠的至少其中之一，且该钴改性剂为镁、钠、铝、锰、硼、钛及镍的至少其中之一，以及锰酸尖晶石和橄榄石化合物的至少其中之一，及

(ii) 由实验式 $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ 所代表的镍酸锂，其中

x4 等于或大于 0.1 且小于 1.3，

x5 等于或大于 0.0 且等于或小于 0.2，

y4 等于或大于 0.0 且等于或小于 0.2，

z4 等于或大于 0.0 且等于或小于约 0.2，

A* 为由钡、镁与钙所组成的群组的至少一个成员，

Q 为由铝、锰与硼所组成群组的至少一个成员,且

a 大于约 1.5 且小于 2.1。

13. 一种锂离子电池,其包括一种包含一混合物之活性阴极材料,该混合物包括:

a) 由实验式 $\text{Li}_{x3}\text{Ni}_{(1-z3)}\text{M}'_{z3}\text{O}_2$ 所代表的镍酸锂,其中 $0.05 < x3 < 1.2, 0 < z3 < 0.5$, 且 M' 是一或多种选自于钴、锰、铝、硼、钛、镁、钙与锶所组成群组的元素;及

b) 下列中的至少其中之一,

(i) 钴酸锂,其视需要包含锂与钴原子至少其中之一的改性剂,其中该锂改性剂为镁和钠的至少其中之一,且该钴改性剂为镁、钠、铝、锰、硼、钛及镍的至少其中之一,以及锰酸尖晶石和橄榄石化化合物的至少其中之一,及

(ii) 由实验式 $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ 所代表的镍酸锂,其中

x4 等于或大于 0.1 且小于 1.3,

x5 等于或大于 0.0 且等于或小于 0.2,

y4 等于或大于 0.0 且等于或小于 0.2,

z4 等于或大于 0.0 且等于或小于约 0.2,

A* 为由钡、镁与钙所组成的群组中的至少一个成员,

Q 为由铝、锰与硼所组成群组中的至少一个成员,且

a 大于约 1.5 且小于 2.1。

14. 一种电池组,其包含多个电池,其中各个电池包括一种包含一阴极混合物的活性阴极材料,该阴极混合物包括:

a) 由实验式 $\text{Li}_{x3}\text{Ni}_{(1-z3)}\text{M}'_{z3}\text{O}_2$ 所代表的镍酸锂,其中 $0.05 < x3 < 1.2, 0 < z3 < 0.5$, 且 M' 是一或多种选自于钴、锰、铝、硼、钛、镁、钙与锶所组成群组的元素;及

b) 下列中的至少其中之一,

(i) 钴酸锂,其视需要包含锂与钴原子至少其中之一的改性剂,其中该锂改性剂为镁和钠的至少其中之一,且该钴改性剂为镁、钠、铝、锰、硼、钛及镍的至少其中之一,以及锰酸尖晶石和橄榄石化化合物的至少其中之一,及

(ii) 由实验式 $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ 所代表的镍酸锂,其中

x4 等于或大于 0.1 且小于 1.3,

x5 等于或大于 0.0 且等于或小于 0.2,

y4 等于或大于 0.0 且等于或小于 0.2,

z4 等于或大于 0.0 且等于或小于约 0.2,

A* 为由钡、镁与钙所组成的群组中的至少一个成员,

Q 为由铝、锰与硼所组成群组中的至少一个成员,且

a 大于约 1.5 且小于 2.1。

15. 根据权利要求 14 的电池组,其中该电池为串联而且无电池为并联连接。

16. 根据权利要求 10 或 14 的电池组,其中各电池是个别控制和监视。

17. 一种活性阴极材料,其包含一混合物,该混合物包括:

(i)a) 钴酸锂和镍酸锂的至少其中之一,其中该钴酸锂为具有钴酸锂的锂改性剂的改性钴酸锂,且其中该锂改性剂为选自由镁 (Mg) 和钠 (Na) 所组成群组的至少一个成员,且其中该镍酸锂是由实验式 $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ 所代表,其中

- x4 等于或大于 0.1 且小于 1.3,
 x5 等于或大于 0.0 且等于或小于 0.2,
 y4 等于或大于 0.0 且等于或小于 0.2,
 z4 等于或大于 0.0 且等于或小于约 0.2,
 A* 为由钡、镁与钙所组成的群组中的至少一个成员,
 Q 为由铝、锰与硼所组成群组中的至少一个成员,且
 a 大于约 1.5 且小于 2.1 ;及
 b) 锰酸尖晶石和橄榄石化化合物的至少其中之一,其中,该锰酸尖晶石系由实验式 $\text{Li}_{(1+x1)}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ 所代表,其中
 x1 等于或大于 0.01 且等于或小于 0.3 ;
 y1 大于 0.0 且等于或小于 0.3 ;
 z1 等于或大于 3.9 且等于或小于 4.1 ;且
 A' 为由镁、铝、钴、镍与铬所组成群组中的至少一个成员,
 且其中该橄榄石化化合物是由实验式 $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}''_{x2}\text{MPO}_4$ 所代表,其中 :
 x2 等于或大于 0.0 且等于或小于 0.2 ;且
 M 为由铁、锰、钴与镁所组成群组中的至少一个成员 ;且
 A'' 为由钠、镁、钙、钾、镍与铈所组成的群组中的至少一个成员 ;或
 (ii)a) 由实验式 $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ 所代表的镍酸锂,其中 :
 x4 等于或大于 0.1 且小于 1.3,
 x5 等于或大于 0.0 且等于或小于 0.2,
 y4 等于或大于 0.0 且等于或小于 0.2,
 z4 等于或大于 0.0 且等于或小于约 0.2,
 A* 为由钡、镁与钙所组成的群组中的至少一个成员,
 Q 为由铝、锰与硼所组成群组中的至少一个成员,且
 a 大于约 1.5 且小于约 2.1 ;及
 (b) 由实验式 $\text{Li}_{(1+x7)}\text{Mn}_{(2-y7)}\text{O}_{z7}$ 所代表的锰酸尖晶石,其中 x7 与 y7 各独立地等于或大于 0.0 且等于或小于 1.0,而 z7 等于或大于 3.9 且等于或小于 4.2。
18. 根据权利要求 17 的活性阴极材料,其中该钴酸锂进一步包括钴改性剂,其中该钴改性剂包括由锰 (Mn)、铝 (Al)、硼 (B)、钛 (Ti)、镁 (Mg)、钙 (Ca) 与锶 (Sr) 所组成群组中的至少一个成员。
19. 根据权利要求 17 的活性阴极材料,其中该镍酸锂系经 LiCoO_2 涂覆。
20. 根据权利要求 19 的活性阴极材料,其中该涂覆层为梯度覆层或点状覆层。
21. 根据权利要求 17 的活性阴极材料,其中该锰酸尖晶石为 $\text{Li}_{(1+x1)}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$, 其中 x1、y1 及 z1 根据权利要求 17 中所定义。
22. 根据权利要求 21 的活性阴极材料,其中钴酸锂 : 锰酸尖晶石 : 镍酸锂的比值为约 0.05 与约 0.3 之间 : 约 0.05 与约 0.30 之间 : 约 0.4 与约 0.9 之间的比值。
23. 根据权利要求 17 的活性阴极材料,其中该镍酸锂为 $\text{Li}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 。
24. 根据权利要求 23 的活性阴极材料,其中该镍酸锂是经 LiCoO_2 涂覆。
25. 根据权利要求 24 的活性阴极材料,其包括锰酸尖晶石。

26. 根据权利要求 25 的活性阴极材料,其中该镍酸锂与锰酸尖晶石的比值是在约 0.9 : 0.1 与约 0.3 : 0.7 之间。

27. 根据权利要求 17 的活性阴极材料,其包括至少二种镍酸锂及锰酸尖晶石。

28. 根据权利要求 27 的活性阴极材料,其中该镍酸锂与锰酸尖晶石是在约 0.05 与 0.8 之间 : 0.05 与约 0.9 之间的镍酸锂 : 锰酸尖晶石的比值内。

29. 根据权利要求 17 的活性阴极材料,其包括镍酸锂及具有式 $\text{Li}_{(1-x_2)}\text{A}''_{x_2}\text{MPO}_4$ 的橄榄石化合物,其中 x_2 根据权利要求 17 中所定义,且其中 M 为铁或锰。

30. 根据权利要求 29 的活性阴极材料,其中该镍酸锂与橄榄石化合物是在约 0.9 : 0.1 与约 0.5 : 0.5 之间的镍酸锂 : 橄榄石化合物的比值内。

31. 根据权利要求 29 的活性阴极材料,其包括至少二种镍酸锂及具有式 $\text{Li}_{(1-x_2)}\text{A}''_{x_2}\text{MPO}_4$ 的橄榄石化合物,其中 M 为铁或锰。

32. 根据权利要求 31 的活性阴极材料,其中该橄榄石化合物是经碳涂覆。

33. 根据权利要求 32 的活性阴极材料,其中该镍酸锂与橄榄石化合物是在约 0.05 与约 0.9 之间 : 约 0.05 与 0.9 之间的镍酸锂 : 橄榄石化合物的比值内。

34. 根据权利要求 31 的活性阴极材料,其中该橄榄石化合物为 LiFePO_4 和 LiMnPO_4 的至少其中之一。

35. 根据权利要求 34 的活性阴极材料,其中该镍酸锂之一由 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 所代表,而另一种镍酸锂则由 $\text{Li}_{x_4}\text{Ni}_{(1-y_4-z_4)}\text{Co}_{y_4}\text{Q}_{z_4}\text{O}_a$ 所代表,其中 x_4 、 x_5 、 y_4 及 z_4 根据权利要求 17 所定义。

36. 根据权利要求 35 的活性阴极材料,其中该 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$: $\text{Li}_{x_4}\text{Ni}_{(1-y_4-z_4)}\text{Co}_{y_4}\text{Q}_{z_4}\text{O}_a$: 橄榄石化合物的比值是在约 0.05 与约 0.8 之间 : 约 0.05 与约 0.7 之间 : 约 0.05 与约 0.9 之间的范围内。

37. 根据权利要求 17 的活性阴极材料,其包括锰酸尖晶石、镍酸锂及橄榄石化合物。

38. 根据权利要求 37 的活性阴极材料,其中该锰酸尖晶石 : 橄榄石化合物 : 镍酸锂的比值是在约 0.05-0.9 : 约 0.05-0.9 : 约 0.05-0.9 之间。

39. 根据权利要求 17 的活性阴极材料,其进一步包括式 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 的镍酸锂。

40. 根据权利要求 39 的活性阴极材料,其中该 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$: $\text{Li}_{x_4}\text{Ni}_{(1-y_4-z_4)}\text{Co}_{y_4}\text{Q}_{z_4}\text{O}_a$ 的比值是在约 0.7 : 0.3 至约 0.3 : 0.7 之间。

41. 根据权利要求 17 的活性阴极材料,其包括镍酸锂、钴酸锂及橄榄石化合物。

42. 根据权利要求 41 的活性阴极材料,其中该钴酸锂 : 橄榄石化合物 : 镍酸锂的比值是在约 0.05 与约 0.3 之间 : 约 0.05 与约 0.3 之间 : 约 0.4 与约 0.9 之间的比值内。

43. 根据权利要求 17 的活性阴极材料,其包括钴酸锂及镍酸锂二者。

44. 一种锂离子电池,其具有包括一种活性阴极材料的阴极,该活性阴极材料包含一阴极混合物,该阴极混合物包括 :

(i)a) 钴酸锂和镍酸锂的至少其中之一,其中该钴酸锂为具有钴酸锂的锂改性剂的改性钴酸锂,且其中该锂改性剂为选自由镁 (Mg) 和钠 (Na) 所组成群组的至少一个成员,且其中该镍酸锂是由实验式 $\text{Li}_{x_4}\text{A}''_{x_5}\text{Ni}_{(1-y_4-z_4)}\text{Co}_{y_4}\text{Q}_{z_4}\text{O}_a$ 所代表,其中

x_4 等于或大于 0.1 且小于 1.3,

x_5 等于或大于 0.0 且等于或小于 0.2,

y4 等于或大于 0.0 且等于或小于 0.2,

z4 等于或大于 0.0 且等于或小于约 0.2,

A* 为由钡、镁与钙所组成的群组的至少一个成员,

Q 为由铝、锰与硼所组成群组的至少一个成员,且

a 大于约 1.5 且小于 2.1 ;及

b) 锰酸尖晶石和橄榄石化合物的至少一者,其中,该锰酸尖晶石由实验式 $\text{Li}_{(1+x1)}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ 所代表,其中

x1 等于或大于 0.01 且等于或小于 0.3 ;

y1 大于 0.0 且等于或小于 0.3 ;

z1 等于或大于 3.9 且等于或小于 4.1 ;且

A' 为由镁、铝、钴、镍与铬所组成群组的至少一个成员,且

其中该橄榄石化合物由实验式 $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}''_{x2}\text{MPO}_4$ 所代表,其中 :

x2 等于或大于 0.0 且等于或小于 0.2 ;且

M 为由铁、锰、钴与镁所组成群组中的至少一个成员 ;且

A'' 为由钠、镁、钙、钾、镍与铈所组成的群组的至少一个成员 ;或

(ii)a) 由实验式 $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ 所代表的镍酸锂,其中 :

x4 等于或大于 0.1 且小于 1.3,

x5 等于或大于 0.0 且等于或小于 0.2,

y4 等于或大于 0.0 且等于或小于 0.2,

z4 等于或大于 0.0 且等于或小于约 0.2,

A* 为由钡、镁与钙所组成的群组的至少一个成员,

Q 为由铝、锰与硼所组成群组的至少一个成员,且

a 大于约 1.5 且小于约 2.1 ;及

(b) 由实验式 $\text{Li}_{(1+x7)}\text{Mn}_{(2-y7)}\text{O}_{z7}$ 所代表的锰酸尖晶石,其中 x7 与 y7 各独立地等于或大于 0.0 且等于或小于 1.0,而 z7 等于或大于 3.9 且等于或小于 4.2。

45. 一种形成锂离子电池的方法,其包括形成一种包含一阴极混合物的活性阴极材料的步骤,该阴极混合物包括 :

(i)a) 钴酸锂和镍酸锂的至少其中之一,其中该钴酸锂为具有钴酸锂的锂改性剂的改性钴酸锂,且其中该锂改性剂为选自由镁 (Mg) 和钠 (Na) 所组成群组的至少一个成员,且其中该镍酸锂是由实验式 $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ 所代表,其中

x4 等于或大于 0.1 且小于 1.3,

x5 等于或大于 0.0 且等于或小于 0.2,

y4 等于或大于 0.0 且等于或小于 0.2,

z4 等于或大于 0.0 且等于或小于约 0.2,

A* 为由钡、镁与钙所组成的群组的至少一个成员,

Q 为由铝、锰与硼所组成群组的至少一个成员,且

a 大于约 1.5 且小于 2.1 ;及

b) 锰酸尖晶石和橄榄石化合物的至少其中之一,其中,该锰酸尖晶石由实验式 $\text{Li}_{(1+x1)}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ 所代表,其中

x1 等于或大于 0.01 且等于或小于 0.3 ;

y1 大于 0.0 且等于或小于 0.3 ;

z1 等于或大于 3.9 且等于或小于 4.1 ;且

A' 为由镁、铝、钴、镍与铬所组成群组的至少一个成员,且

其中该橄榄石化合物由实验式 $\text{Li}_{(1-x_2)}\text{A}''_{x_2}\text{MPO}_4$ 所代表,其中:

x2 等于或大于 0.0 且等于或小于 0.2 ;且

M 为由铁、锰、钴与镁所组成群组的至少一个成员 ;且

A'' 为由钠、镁、钙、钾、镍与铈所组成的群组的至少一个成员 ;或

(ii)a) 由实验式 $\text{Li}_{x_4}\text{A}^*_{x_5}\text{Ni}_{(1-y_4-z_4)}\text{Co}_{y_4}\text{Q}_{z_4}\text{O}_a$ 所代表的镍酸锂,其中:

x4 等于或大于 0.1 且小于 1.3,

x5 等于或大于 0.0 且等于或小于 0.2,

y4 等于或大于 0.0 且等于或小于 0.2,

z4 等于或大于 0.0 且等于或小于约 0.2,

A* 为由钡、镁与钙所组成的群组的至少一个成员,

Q 为由铝、锰与硼所组成群组的至少一个成员,且

a 大于约 1.5 且小于约 2.1 ;及

(b) 由实验式 $\text{Li}_{(1+x_7)}\text{Mn}_{(2-y_7)}\text{O}_{z_7}$ 所代表的锰酸尖晶石,其中 x7 与 y7 各独立地等于或大于 0.0 且等于或小于 1.0,而 z7 等于或大于 3.9 且等于或小于 4.2 ;

(iii) 以该活性阴极材料形成阴极电极 ;及

(iv) 形成阳极电极,其经由电解质与该阴极有电接触,借以形成锂离子电池。

46. 一种电池组,其包含多个电池,其中各个电池包括一种包含一阴极混合物的活性阴极材料,该阴极混合物包括:

(i)a) 钴酸锂和镍酸锂的至少其中之一,其中该钴酸锂为具有钴酸锂的锂改性剂的改性钴酸锂,且其中该锂改性剂为选自由镁 (Mg) 和钠 (Na) 所组成群组的至少一个成员,且其中该镍酸锂是由实验式 $\text{Li}_{x_4}\text{A}^*_{x_5}\text{Ni}_{(1-y_4-z_4)}\text{Co}_{y_4}\text{Q}_{z_4}\text{O}_a$ 所代表,其中

x4 等于或大于 0.1 且小于 1.3,

x5 等于或大于 0.0 且等于或小于 0.2,

y4 等于或大于 0.0 且等于或小于 0.2,

z4 等于或大于 0.0 且等于或小于约 0.2,

A* 为由钡、镁与钙所组成的群组的至少一个成员,

Q 为由铝、锰与硼所组成群组的至少一个成员,且

a 大于约 1.5 且小于约 2.1 ;及

b) 锰酸尖晶石和橄榄石化合物的至少其中之一,其中,该锰酸尖晶石系由实验式 $\text{Li}_{(1+x_1)}(\text{Mn}_{1-y_1}\text{A}'_{y_1})_{2-x_1}\text{O}_{z_1}$ 所代表,其中

x1 等于或大于 0.01 且等于或小于 0.3 ;

y1 大于 0.0 且等于或小于 0.3 ;

z1 等于或大于 3.9 且等于或小于 4.1 ;且

A' 为由镁、铝、钴、镍与铬所组成群组的至少一个成员,

且其中该橄榄石化合物由实验式 $\text{Li}_{(1-x_2)}\text{A}''_{x_2}\text{MPO}_4$ 所代表,其中:

x₂ 等于或大于 0.0 且等于或小于 0.2 ;且

M 为由铁、锰、钴与镁所组成群组的至少一个成员 ;且

A'' 为由钠、镁、钙、钾、镍与铈所组成的群组的至少一个成员 ;或

(ii)a) 由实验式 $\text{Li}_{x4}\text{A}^*\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ 所代表的镍酸锂,其中 :

x₄ 等于或大于 0.1 且小于 1.3,

x₅ 等于或大于 0.0 且等于或小于 0.2,

y₄ 等于或大于 0.0 且等于或小于 0.2,

z₄ 等于或大于 0.0 且等于或小于约 0.2,

A* 为由钡、镁与钙所组成的群组的至少一个成员,

Q 为由铝、锰与硼所组成群组的至少一个成员,且

a 大于约 1.5 且小于约 2.1 ;及

(b) 由实验式 $\text{Li}_{(1+x7)}\text{Mn}_{(2-y7)}\text{O}_{z7}$ 所代表的锰酸尖晶石,其中 x₇ 与 y₇ 各独立地等于或大于 0.0 且等于或小于 1.0,而 z₇ 等于或大于 3.9 且等于或小于 4.2。

锂离子二次电池

[0001] 本发明是国际申请号 :PCT/US2005/047383, 国际申请日 :2005 年 12 月 23 日, 国际受理局 :美国, 中国国家申请号 :200580045007.4 的发明名称 :锂离子二次电池的发明专利申请的分案。

技术领域

[0002] 本发明是有关于 (1) 一种活性 (active) 阴极材料, 其包括一混合物 :一钴酸锂 (lithium cobaltate) 与一镍酸锂 (lithium nickelate) 的至少一者 ;及一锰酸尖晶石 (manganate spinel) 与一橄榄石化合物 (olivine compound) 的至少一者, (2) 一种锂离子电池, 其具有该种活性阴极材料, (3) 一种形成该种锂离子电池的方法, (4) 一种电池组 (pack), 其包含一或多个电池, 各个电池包括该种活性阴极材料, 以及 (5) 一种系统, 其包括该种电池组或锂离子电池与一可携式电子装置。

背景技术

[0003] 诸如锂离子充电式 (rechargeable) 电池的充电式电池是广泛运用作为用于电池供电的可携式电子装置的电力, 可携式电子装置是诸如 :手机、可携式电脑、摄录影机、数位相机、个人数位助理 (PDA) 与类似者。用于这些可携式电子装置的一种典型的锂离子电池组运用其配置为并联或串联的多个电池。举例而言, 一锂离子电池组可包括其为串联连接的数个区块 (block), 其中, 各个区块包括其为并联连接的一或多个电池。各个区块是典型为具有一电子控制器, 其是监视该区块的电压位准。于一种理想的配置, 纳入于电池组的各个电池相同。然而, 当电池老化及循环使用, 电池倾向于偏离自初始的理想条件, 而造成一种不平衡的电池组 (例如 :不相同的容量、阻抗、放电与充电率)。于电池之间的此种不平衡可能引起于充电式电池的正常操作期间的过度充电或过度放电, 且继而将加诸安全顾虑, 诸如 :爆炸 (即 :快速气体释放与针对于火灾的可能性)。

[0004] 传统而言, 习用的锂离子充电式电池已经运用 LiCoO_2 型式的材料作为锂离子电池阴极的活性成分 (component)。针对于运用 LiCoO_2 型式的活性阴极材料的该种锂离子电池以完全充电, 充电电压通常为 4.20 伏特 (V)。关于较低的充电电压, 容量较低, 其为对应于活性材料的较低的利用。另一方面, 关于较高的充电电压, 该电池较不安全。概括而言, 归因于高安全顾虑, 针对于基于 LiCoO_2 的锂离子电池以具有一高容量 (例如 :高于约 3 安培小时 (Ah)) 一挑战。为了使得安全顾虑为最小, 降低充电电压一个选项。然而, 此举将降低电池容量, 且继而降低电池能量密度。欲得到高容量, 不同于提高充电电压, 增加一个电池组的电池的数目可为另一个选项。然而, 于电池的数目的增加是将造成于电池之间的不平衡的机率, 此举将引起于正常操作期间的过度充电或过度放电, 如上所述。

[0005] 典型为运用于产业者的最大主流的电池目前为一种所谓的“18650”电池。此电池具有约为 18 毫米 (mm) 的一外径与约为 65 毫米的一长度。典型而言, 18650 电池利用 LiCoO_2 且具有介于 1800 毫安培小时 (mAh) 与 2400 毫安培小时之间的一容量, 但是高为如同 2600 毫安培小时的电池目前为运用。通常相信的是 :因为关联于 LiCoO_2 的一安全顾虑,

运用 LiCoO_2 于相较于 18650 电池的一较大的电池不安全。相较于 18650 电池为大的其他电池存在于此技艺,例如:其具有约为 26 毫米的一外径与 65 毫米的一长度的“26650”电池。26650 电池典型为并未含有 LiCoO_2 ,且相较于其运用 LiCoO_2 的 18650 电池而具有依据 Wh/kg 与 Wh/L 为较差的性能特性。

[0006] 因此,存在需要以发展其用于锂离子电池的新的活性阴极材料,以最小化或克服上述的问题。尤其,存在需要以发展新的活性阴极材料,其可致使能够制造大的电池,例如:于体积 (volume) 及 / 或安培小时 / 电池 (Ah/cell) 为大于习用的基于 LiCoO_2 的电池 (例如:18650 电池)。

发明内容

[0007] 本发明概括为针对于 (1) 一种活性 (active) 阴极材料,其包括一混合物:一钴酸锂 (lithium cobaltate) 与一镍酸锂 (lithium nickelate) 的至少一者;及一锰酸尖晶石 (manganate spinel) 与一橄榄石化合物 (olivine compound) 的至少一者, (2) 一种锂离子电池,其具有该种活性阴极材料, (3) 一种形成该种锂离子电池的方法, (4) 一种电池组 (pack),其包含一或多个电池,各个电池包括该种活性阴极材料,以及 (5) 一种系统,其包括该种电池组或锂离子电池与一可携式电子装置。

[0008] 于一个实施例,本发明是针对于一种活性阴极材料,其包括电极材料的一混合物。该混合物包括:一钴酸锂与一镍酸锂的至少一者;及一锰酸尖晶石与一橄榄石化合物的至少一者。锰酸尖晶石是由实验式 $\text{Li}_{(1+x1)}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ 所代表,其中:

[0009] $x1$ 是等于或大于 0.01 且等于或小于 0.3;

[0010] $y1$ 是大于 0.0 且等于或小于 0.3;

[0011] $z1$ 是等于或大于 3.9 且等于或小于 4.1;及

[0012] A' 是由镁、铝、钴、镍、与铬所组成的群组的至少一个成员 (member)。

[0013] 橄榄石化合物是由实验式 $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}''_{x2}\text{MPO}_4$ 所代表,其中:

[0014] $x2$ 是等于或大于 0.05 且等于或小于 0.2,或

[0015] $x2$ 是等于或大于 0.0 且等于或小于 0.1;且

[0016] M 是由铁、锰、钴、与镁所组成的群组的至少一个成员;及

[0017] A'' 是由钠、镁、钙、钾、镍、与铈所组成的群组的至少一个成员。

[0018] 于另一个实施例,本发明是针对于一种活性阴极材料,包括一混合物,其包括:一镍酸锂,选自其为由覆盖 LiCoO_2 的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 与 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 所组成的群组;及,一锰酸尖晶石,其为由实验式 $\text{Li}_{(1+x7)}\text{Mn}_{2-y7}\text{O}_{z7}$ 所代表,其中, $x7$ 与 $y7$ 是各者独立地等于或大于 0.0 且等于或小于 1.0,而 $z7$ 是等于或大于 3.9 且等于或小于 4.2。

[0019] 本发明是亦为针对于一种锂离子电池,其具有包括如上所述的一种活性阴极材料的一阴极。该活性阴极材料包含电极材料的一混合物。于一个实施例,混合物包括:一钴酸锂与一镍酸锂的至少一者;及,一锰酸尖晶石与一橄榄石化合物的至少一者。锰酸尖晶石与橄榄石化合物是如上所述。于另一个实施例,混合物包括一混合物,其包括:一镍酸锂,选自其为由一钴酸锂、覆盖 LiCoO_2 的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、与 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 所组成的群组;及,如上所述的一锰酸尖晶石。该种电池具有大于每个电池为约 3.0 安培小时 (Ah/cell) 的一容量。

[0020] 亦为纳入于本发明者是一种电池组 (pack), 其包括一或多个电池, 较佳为复数个电池。该电池组的电池包括电极材料的一混合物。于一个实施例, 该混合物包括: 一钴酸锂与一镍酸锂的至少一者; 及, 一锰酸尖晶石与一橄榄石化化合物的至少一者。锰酸尖晶石与橄榄石化化合物是如上所述。于另一个实施例, 该混合物包括一混合物, 其包括: 一镍酸锂, 选自其为由一钴酸锂、覆盖 LiCoO_2 的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、与 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 所组成的群组; 及, 如上所述的一锰酸尖晶石。较佳而言, 该电池组包括复数个电池且这些电池的至少一个电池具有大于每个电池为约 3.0 安培小时的一容量。

[0021] 一种形成锂离子电池的方法是亦纳入于本发明, 该种锂离子电池具有包括如上所述的一种活性阴极材料的一阴极。该方法包括: 形成如上所述的一种活性阴极材料。该方法更包括步骤: 藉由该活性阴极材料而形成一阴极电极; 及, 形成一阳极电极, 经由一电解质而为电气接触于该阴极电极, 藉以形成一锂离子电池。

[0022] 包括一可携式电子装置与如上所述的一电池组的一种系统是亦纳入于本发明。

[0023] 本发明的锂离子电池运用于正电极的二或多个不同型式的活性阴极材料的一种新颖混合, 相较于其仅运用 LiCoO_2 作为锂离子电池阴极的活性材料的习用锂离子电池而具有较为安全的化学特性。尤其是, 本发明的一种活性阴极材料是致能大电池 (例如: 大于 18650 电池) 的制造, 以运用于此等行动 (mobile) 装置, 部分为归因于依据能量密度与功率密度的其安全性与高容量。本发明是亦允许其相较于现今产业为普遍者 (例如: 18650 电池) 的较大的电池的经济制造, 部分为归因于较低的阴极成本且部分为归因于较低的电子电路成本。此等较高容量型式的电池允许较低的成本而并未牺牲整体的安全性。此等较高容量型式的电池继而使得针对于充电控制所需要的电子构件的数目, 此是降低针对于其利用串联或并联连接的多个电池的一种电池组的整体电子构件成本。

[0024] 本发明可运用于行动式 (mobile) 电子装置, 诸如: 可携式 (portable) 电脑、手机与可携式动力工具。本发明是亦可为运用于混合式 (hybrid) 电气载具的电池。

附图说明

[0025] 图 1 是一种圆柱状锂离子电池的截面图, 其典型为现今商业运用者且特定代表一种 18650 型式的锂离子电池。

[0026] 图 2 是用于本发明的一种锂离子电池的一长椭圆状罐的一实例的示意代表图。

[0027] 图 3 是示意电路图, 其显示于本发明的电池当其共同配置于一电池组而较佳为如何连接。

[0028] 图 4 是本发明的一种电池组的照相俯视透视图。

[0029] 图 5(a) - 图 5(d) 是示意图, 其比较不同的电池形状因数的不同的空间利用, 包括: 本发明的电池 (图 5(a)) 与其典型为现今运用者的商用电池的比较实例, 其包括并联的二个 18650 电池 (图 5(b))、含有一绕制的薄卷电极结构的一棱状电池 (图 5(c)) 与含有一堆叠电极结构的一棱状电池 (图 5(d))。

[0030] 图 6 是图表, 其显示本发明的一种电池与一种控制电池于室温的典型的充电曲线。

[0031] 图 7 是图表, 其显示本发明的一种电池与二种控制电池于室温的充电 - 放电循环期间的相对容量维持: 循环条件: 固定电荷固定电压 (CCCV) 充电, 运用 0.7C 固定电荷且随

后为固定电压充电于 4.2V 且接着为 1C 放电至 2.75V。

[0032] 图 8 是图表,其显示本发明的一种电池与一种控制电池于摄氏 60 度的充电-放电循环期间的相对容量维持,于图 7 所述的条件的下。

[0033] 图 9 是图表,其显示对于本发明的八个电池与二个控制商用 18650 电池的一平均与标准偏差的速率能力,于其,电池于图 7 所述的条件的下而充电且为以图示的速率而放电至 2.75V。

[0034] 1:正电极(阴极) 2:负电极(阳极)

[0035] 3:分离件 4:钢罐(负端子)

[0036] 5a:顶部绝缘体 5b:顶盖(正端子)

[0037] 5c:气孔(安全阀) 6:铝引线(阴极接片)

[0038] 7:PTC 开关 8:顶部绝缘体(填塞物)

[0039] 9:底部绝缘体 10:锂离子电池

[0040] 20:电池 30:电池组

[0041] 32:电池

具体实施方式

[0042] 本发明的前述与其他目的、特点与优点是由下文的本发明较佳实施例的更为详细说明而将为显明,如为图示于伴随图式,其中,相同的参考符号是指于不同图式的中的相同零件。这些图式是无须为依比例而绘制,而是强调于说明本发明的原理。

[0043] 于一个实施例,本发明是关于一种活性阴极材料混合物,其可运用于一锂离子电池的一电极,允许锂为可逆式加入及取出。该种活性阴极材料包含一混合物,其包括:一钴酸锂与一镍酸锂的至少一者;及,一锰酸尖晶石与一橄榄石化化合物的至少一者。

[0044] 可为运用于本发明的一种镍酸锂包括锂(Li)原子或镍(Ni)原子、或二者的至少一个改性剂(modifier)。如于本文所运用,一种“改性剂”是意指于一 LiNiO_2 晶体结构的其占有锂(Li)原子或镍(Ni)原子、或二者的一位置的一取代原子。于一个实施例,镍酸锂包括仅为锂(Li)原子的一改性剂(“Li 改性剂”)。于另一个实施例,镍酸锂包括仅为镍(Ni)原子的一改性剂(“Ni 改性剂”)。于又一个实施例,镍酸锂包括 Li 及 Ni 改性剂的二者。Li 改性剂的实例包括:钡(Ba)、镁(Mg)、钙(Ca)、与锶(Sr)。Ni 改性剂的实例包括:针对于 Li 的彼等者、以及另外为铝(Al)、锰(Mn)、硼(B)。Ni 改性剂的其他实例包括:钴(Co)与钛(Ti)。较佳而言,镍酸锂是覆盖具有 LiCoO_2 。该覆层可为一梯度(gradient)覆盖或点状(spot-wise)覆盖。

[0045] 可为运用于本发明的一种镍酸锂的一个特别型式是由实验式 $\text{Li}_{x3}\text{Ni}_{(1-z3)}\text{M}'_{z3}\text{O}_2$ 所代表,其中, $0.05 < x3 < 1.2$, $0 < z3 < 0.5$, 且 M' 是由钴(Co)、锰(Mn)、铝(Al)、硼(B)、钛(Ti)、镁(Mg)、钙(Ca)与锶(Sr)所组成的群组的一或多个元素。较佳而言, M' 是由锰(Mn)、铝(Al)、硼(B)、钛(Ti)、镁(Mg)、钙(Ca)与锶(Sr)所组成的群组的一或多个元素。

[0046] 可为运用于本发明的一种镍酸锂的另一个特别型式是由实验式 $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ 所代表,其中, $x4$ 是等于或大于约 0.1 且等于或小于约 1.3; $x5$ 是等于或大于约 0.0 且等于或小于约 0.2; $y4$ 是等于或大于约 0.0 且等于或小于约 0.2; $z4$ 是等于或大于约 0.0 且等于或小于约 0.2; a 是大于约 1.5 且小于约 2.1; A^* 是由钡(Ba)、镁(Mg)、与钙(Ca)所

组成的群组的至少一个成员 (member); Q 铝 (Al)、锰 (Mn) 与硼 (B) 所组成的群组的至少一个成员。较佳而言, y_4 大于 0。于一个较佳实施例, x_5 等于 0, 而 z_4 大于 0.0 且等于或小于约 0.2。于另一个实施例, z_4 等于 0, 而 x_5 大于 0.0 且等于或小于约 0.2。于又一个实施例, x_5 与 z_4 各自独立为大于 0.0 且等于或小于约 0.2。于再一个实施例, x_5 、 y_4 与 z_4 各自独立为大于 0.0 且等于或小于约 0.2。镍酸锂的种种的实例 (其中, x_5 、 y_4 与 z_4 各自独立为大于 0.0 且等于或小于约 0.2) 可见于美国专利第 6,855,461 号、与第 6,921,609 号 (其整体揭示内容以参照方式而纳入于本文)。

[0047] 镍酸锂的一个特定的实例 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。一个较佳特定实例覆盖 LiCoO_2 的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。点状覆盖的阴极具有 LiCoO_2 为并未完全覆盖一镍核心粒子的顶部, 使得较高反应性的镍去活化且因此较安全。覆盖 LiCoO_2 的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的组成常态为稍微偏离自于 Ni : Co : Al 的 0.8 : 0.15 : 0.05 比值的组成。偏离可大约针对于 Ni 为 10-15%、针对于 Co 为 5-10%、及针对于 Al 为 2-4%。

[0048] 镍酸锂的另一个特定实例 $\text{Li}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 。一个较佳的特定实例覆盖 LiCoO_2 的 $\text{Li}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 。点状覆盖的阴极具有 LiCoO_2 为并未完全覆盖一镍核心粒子的顶部, 使得较高反应性的镍去活化且因此较安全。覆盖 LiCoO_2 的 $\text{Li}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 的组成常态为稍微偏离自于 Mg : Ni : Co 的 0.03 : 0.9 : 0.1 比值的组成。偏离可大约针对于 Mg 为 2-4%、针对于 Ni 为 10-15%、及针对于 Co 为 5-10%。

[0049] 可为运用于本发明的另一种较佳的镍 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$, 其亦称作为“333 型式镍”。此 333 型式镍可选用式为覆盖 LiCoO_2 , 如上所述。

[0050] 可为运用于本发明的钴酸锂的适合实例包括其为由锂 (Li) 与钴 (Co) 原子的至少一个改性剂所修改的 LiCoO_2 。Li 改性剂的实例如同针对于 LiNiO_2 的 Li 的上述者。Co 改性剂的实例包括针对于 Li 的改性剂以及铝 (Al)、锰 (Mn)、硼 (B)。其他的实例包括: 镍 (Ni) 与钛 (Ti)。尤其是, 由实验式 $\text{Li}_{x6}\text{M}'_{(1-y6)}\text{Co}_{(1-z6)}\text{M}''_{z6}\text{O}_2$ 所代表的一钴酸锂可为运用于本发明, 其中, x_6 大于 0.05 且小于 1.2; y_6 等于或大于 0 且小于 0.1; z_6 等于或大于 0 且小于 0.5; M' 镁 (Mg) 与钠 (Na) 的至少一者; 且, M'' 是由锰 (Mn)、铝 (Al)、硼 (B)、钛 (Ti)、镁 (Mg)、钙 (Ca)、与锶 (Sr) 所组成的群组的至少一个成员。

[0051] 可为运用于本发明的钴酸锂的另一个实例包括 LiCoO_2 。

[0052] 特别为较佳的是: 这些化合物具有球状的形态 (morphology), 由于此改善封装与生产特性。

[0053] 较佳而言, 钴酸锂与镍酸锂的各者的晶体结构独立为一种 R-3m 型式空间群组 (三方 (rhombohedral), 包括: 扭曲的三方者)。或者, 镍酸锂的一种晶体结构可为一种单斜 (monoclinic) 空间群组 (例如: P2/m 或 C2/m)。于一种 R-3m 型式空间群组, 镍离子占有“3a”位置 ($x = 0, y = 0$, 及 $z = 0$), 且过渡金属离子 (即: 于一镍酸锂的 Ni 与于一钴酸锂的 Co) 占有“3b”位置 ($x = 0, y = 0, z = 0.5$)。氧位于“6a”位置 ($x = 0, y = 0, z = z_0$, 其中, z_0 取决于金属离子及包括其改性剂的性质而变化)。

[0054] 可为运用于本发明的橄榄石化合物概括为由一公式 $\text{Li}_{1-x2}\text{A}''_{x2}\text{MPO}_4$ 所代表, 其中, x_2 等于或大于 0.0 且等于或小于 0.1; M 是由铁 (Fe)、锰 (Mn)、钴 (Co)、或镁 (Mg) 所组成的群组而选出的一或多个元素; A'' 是由钠 (Na)、镁 (Mg)、钙 (Ca)、钾 (K)、镍 (Ni)、与铌 (Nb) 所组成的群组而选出。较佳而言, M 铁 (Fe) 或锰 (Mn)。更佳而言, LiFePO_4 或 LiMnPO_4 、或

二者运用于本发明。于一个较佳实施例,橄榄石化合物覆盖其具有高导电性的一种材料,诸如:碳(C)。于一个更佳实施例,覆盖碳的 LiFePO_4 或覆盖碳的 LiMnPO_4 运用于本发明。橄榄石化合物的种种的实例(其中,M为铁(Fe)或锰(Mn))可见于美国专利第5,910,382号(其整体揭示内容以参照方式而纳入于本文)。

[0055] 橄榄石化合物典型为具有在充电/放电时的于晶体结构的一小变化,使得橄榄石化合物依据循环特性而言为优越。此外,安全性概括为高,甚至当一电池为暴露至一高温环境。橄榄石化合物(例如: LiFePO_4 与 LiMnPO_4)的另一个优点其相当低的成本。

[0056] 锰酸尖晶石化合物具有一锰基(base),诸如: LiMn_2O_4 。尽管锰酸尖晶石化合物典型为具有低的比(specific)容量(例如:于约120至130mAh/g的一范围),其当形成为电极时而具有高功率传送,且依据于较高温度的化学反应性而言典型为安全。锰酸尖晶石化合物的另一个优点其相当低的成本。

[0057] 可为运用于本发明的锰酸尖晶石化合物的一个型式是由实验式 $\text{Li}_{1+x}(\text{Mn}_{1-y}\text{A}'_{y1})_{2-x}\text{O}_{z1}$ 所代表,其中: A' 镁(Mg)、铝(Al)、钴(Co)、镍(Ni)、与铬(Cr)的一或多个; $x1$ 等于或大于0.01且等于或小于0.3; $y1$ 大于0.0且等于或小于0.3; $z1$ 等于或大于3.9且等于或小于4.1。较佳而言, A' 包括一 M^{3+} 离子,诸如: Al^{3+} 、 Co^{3+} 、 Ni^{3+} 、与 Cr^{3+} ,更佳为 Al^{3+} 。一个特定实例包括 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ 。 $\text{Li}_{1+x}(\text{Mn}_{1-y}\text{A}'_{y1})_{2-x}\text{O}_{z1}$ 的锰酸尖晶石化合物相较于 LiMn_2O_4 的彼等者而可具有增强的循环能力(cyclability)与功率(power)。此型式的锰酸尖晶石的实例包括 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 、与其具有铝(Al)与镁(Mg)改性剂的变化者。型式 $\text{Li}_{1+x}(\text{Mn}_{1-y}\text{A}'_{y1})_{2-x}\text{O}_{z1}$ 的锰酸尖晶石化合物的种种实例可见于美国专利第4,366,215号、第5,196,270号、与第5,316,877号(其整体揭示内容以参照方式而纳入于本文)。

[0058] 本发明的活性阴极材料可借着混合上述的二或多种活性阴极成分(即:一钴酸锂、一镍酸锂、一锰酸尖晶石与一橄榄石化合物)而备制,较佳为于一种粉末的形式。概括而言,诸如 LiFePO_4 的橄榄石化合物、诸如 $\text{Li}_{1+x}(\text{Mn}_{1-y}\text{A}'_{y1})_{2-x}\text{O}_{z1}$ 的锰酸尖晶石化合物、与诸如 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 的镍酸锂具有高的安全性。概括而言,诸如 LiCoO_2 的钴酸锂、及诸如 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 与 $\text{Li}_{x4}\text{Ni}_{1-y4-z4}\text{Co}_{y4}\text{O}_{z4}$ 型式的化合物的镍酸锂具有高能量密度。针对于本发明的阴极材料的一些阴极成分的概括性质摘要于表1。

[0059] 表1:本发明的活性阴极材料的典型属性

[0060]	阴极材料	密度 (g/cc)	C/20 容量 (mAh/g)	1C 容量 (mAh/g)	第一循环效率 (%)
	钴酸锂	5.05	150	145	96
	镍酸锂	4.80	210	180	92
	橄榄石 (M=Fe)	3.30	155	140	95
	锰酸尖晶石	4.20	120	115	94

[0061] 本发明的阴极材料的特性关于容量、循环能力、与安全性。举例而言,本发明的阴极材料可为取决于充电/放电率与其他外在条件(诸如:电解质选取与电极组成)而呈现不同的容量。“容量”于本文定义为其可为可逆式移除自基于锂的材料(诸如:本发明的彼等者)的晶体结构。如于本文所定义,“可逆性”意指的是:该种结构实质为维持其整体性且Li可为插入以回复初始的晶体结构。理论上,此于一无限小速率的容量的定义。如于本

文所定义,“安全性”意指结构的稳定度或结构的整体性;若一材料于循环期间为分解或是于升高的温度为容易分解或引起气化(gassing),材料视为不安全,尤其是分解或气化导致于电池内的热失控行为的起始或产生高的内部压力。极化(polarization)行为加诸对于容量的又一个规格,且极化行为对于一种锂离子电池的性能的效应是由锂离子电池与其运用锂离子电池的电池组或应用装置的控制电子电路之间的交互作用所决定。

[0062] 适用于高能量与功率、以及充分安全性的一种电极的形成可藉由本发明的活性阴极材料成分(即:一钴酸锂、一镍酸锂、一锰酸尖晶石与一橄榄石化合物)的一特定比值而达成。

[0063] 于一个实施例,本发明的一种活性阴极材料包括一镍酸锂,其包括锂(Li)原子或镍(Ni)原子、或二者的至少一个改性剂。较佳而言,镍酸锂是由上述的实验式 $\text{Li}_{x3}\text{Ni}_{(1-x3)}\text{M}'_{z3}\text{O}_2$ 所代表。或者,镍酸锂是由上述的实验式 $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ 所代表。于一个特定实例,镍酸锂是由实验式 $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ 所代表,其中, $x5$ 、 $y4$ 、与 $z4$ 各自独立为大于 0.0 且等于或小于约 0.2。镍酸锂的特定实例如上所述。

[0064] 于一第二实施例,本发明的一种活性阴极材料包括由上述的实验式 $\text{Li}_{x6}\text{Co}_{(1-x6)}\text{M}''_{z6}\text{O}_2$ 所代表的一钴酸锂。钴酸锂的特定实例如上所述。

[0065] 于一第三实施例,本发明的一种活性阴极材料包括由上述的实验式 $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}''_{x2}\text{MPO}_4$ 所代表的一橄榄石化合物。橄榄石化合物的特定实例如上所述。于一个较佳实施例, M 铁或镁。于一个较佳实施例,橄榄石化合物覆盖具有碳。

[0066] 于一第四实施例,本发明的一种活性阴极材料包括一钴酸锂(诸如: LiCoO_2)与一锰酸尖晶石。钴酸锂与锰酸尖晶石(包括其特定实例)如上所述。较佳而言,钴酸锂与锰酸尖晶石于钴酸锂:锰酸尖晶石的一比值为约 0.8 : 0.2 至约 0.4 : 0.6 之间。于第四实施例的一个实例,锰酸尖晶石是由 $\text{Li}_{(1+x1)}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ 所代表。于第四实施例的另一个实例,锰酸尖晶石是由 $\text{Li}_{(1+x7)}\text{Mn}_{2-x7}\text{O}_4$ 所代表,较佳为 LiMn_2O_4 。

[0067] 于一第五实施例,本发明的一种活性阴极材料包括一镍酸锂、与由上述的 $\text{Li}_{(1+x1)}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ 所代表的一锰酸尖晶石。镍酸锂与锰酸尖晶石(包括其特定实例)如上所述。较佳而言,镍酸锂与锰酸尖晶石于镍酸锂:锰酸尖晶石的一比值为约 0.9 : 0.1 至约 0.3 : 0.7 之间。于第五实施例的一个实例,镍酸锂 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、或 $\text{Li}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 。较佳而言,镍酸锂覆盖 LiCoO_2 的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 或 $\text{Li}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 。当覆盖 LiCoO_2 的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 或 $\text{Li}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 运用,镍酸锂与锰酸尖晶石较佳于镍酸锂:锰酸尖晶石的一比值为约 0.9 : 0.1 至约 0.3 : 0.7 之间。当 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 运用,镍酸锂与锰酸尖晶石较佳于镍酸锂:锰酸尖晶石的一比值为约 0.7 : 0.3 至约 0.3 : 0.7 之间。

[0068] 于一第六实施例,本发明的一种活性阴极材料包括:至少一镍酸锂,由 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 与覆盖 LiCoO_2 的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 所组成的群组而选出;及,由 $\text{Li}_{1+x7}\text{Mn}_{2-y7}\text{O}_{z7}$ 所代表的一锰酸尖晶石,较佳为 LiMn_2O_4 。较佳而言,镍酸锂与锰酸尖晶石于镍酸锂:锰酸尖晶石的一比值为约 0.9 : 0.1 至约 0.3 : 0.7 之间。当 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 运用,镍酸锂与锰酸尖晶石于镍酸锂:锰酸尖晶石的比值为约 0.9 : 0.1 至约 0.5 : 0.5 之间。

[0069] 于一第七实施例,本发明的一种活性阴极材料包括一钴酸锂(诸如: LiCoO_2)、一锰

酸尖晶石、与一镍酸锂。钴酸锂、锰酸尖晶石、与镍酸锂（包括其特定实例）如上所述。较佳而言，钴酸锂、锰酸尖晶石、与镍酸锂于钴酸锂：锰酸尖晶石：镍酸锂的一比值为约 0.05 与约 0.8 之间：约 0.05 与约 0.7 之间（例如：约 0.05 与约 0.3 之间、或约 0.3 与约 0.7 之间）：约 0.05 与约 0.9 之间（例如：约 0.4 与约 0.9 之间、或约 0.05 与约 0.8 之间）。于一个实例，镍酸锂是由 $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ 所代表。于第二个实例，镍酸锂是由 $\text{Li}_{x3}\text{Ni}_{(1-z3)}\text{M}'_{z3}\text{O}_2$ 所代表，更佳而言为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ，其为梯度或点状覆盖具有 LiCoO_2 。于第三个实例，镍酸锂 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 。于第四个实例，镍酸锂包括锂 (Li) 及镍 (Ni) 原子的至少一个改性剂，诸如： $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ ，其中， $x5$ 、 $y4$ 、与 $z4$ 各自独立为大于 0.0 且等于或小于约 0.2，且锰酸尖晶石是由 $\text{Li}_{1+x1}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ 所代表。较佳而言，当 $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ 与 $\text{Li}_{(1+x1)}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ 运用时，钴酸锂、锰酸尖晶石、与镍酸锂于钴酸锂：锰酸尖晶石：镍酸锂的一比值为约 0.05 与约 0.30 之间：约 0.05 与约 0.30 之间：约 0.4 与约 0.9 之间。于第五个实例，镍酸锂 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 或选用式为覆盖 LiCoO_2 的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ，且锰酸尖晶石是由 $\text{Li}_{(1+x1)}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ 所代表。于此第五个实例，当 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 运用， $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{(1+x1)}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ 、与钴酸锂于 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ ： $\text{Li}_{(1+x1)}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ ：钴酸锂的一比值为约 0.05 与约 0.8 之间：约 0.3 与约 0.7 之间：约 0.05 与约 0.8 之间。

[0070] 于一第八实施例，本发明的一种活性阴极材料包括二或多个镍酸锂与锰酸尖晶石。镍酸锂与锰酸尖晶石（包括其特定实例）如上所述。较佳而言，这些镍酸锂与锰酸尖晶石于镍酸锂：锰酸尖晶石的一比值为约 0.05 与约 0.8 之间：约 0.05 与约 0.9 之间。较佳而言，锰酸尖晶石是由 $\text{Li}_{1+x1}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ 所代表。于一个实例，这些镍酸锂包括由 $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ 所代表的一镍酸锂。于另一个实例，这些镍酸锂包括由 $\text{Li}_{x3}\text{Ni}_{(1-z3)}\text{M}'_{z3}\text{O}_2$ 所代表的一镍酸锂。或者，这些镍酸锂包括一镍酸锂，其包括锂 (Li) 及镍 (Ni) 原子的至少一个改性剂，诸如： $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ ，其中， $x5$ 、 $y4$ 、与 $z4$ 各自独立为大于 0.0 且等于或小于约 0.2。于一个特定实例，这些镍酸锂包括： $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 、与由 $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ 所代表的一镍酸锂。于另一个特定实例，这些镍酸锂包括： $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ ；与一镍酸锂，其包括锂 (Li) 及镍 (Ni) 原子的至少一个改性剂，诸如： $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ ，其中， $x5$ 、 $y4$ 、与 $z4$ 各自独立为大于 0.0 且等于或小于约 0.2。于又一个特定实例，这些镍酸锂包括： $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 、与由 $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ 所代表的一镍酸锂，且锰酸尖晶石 $\text{Li}_{1+x1}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ 所代表。于此特定实例，这些镍酸锂与锰酸尖晶石于 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ ： $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ ： $\text{Li}_{1+x1}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ 的比值为约 0.05 与约 0.8 之间：约 0.05 与约 0.7 之间：约 0.05 与约 0.9 之间。

[0071] 于一第九实施例，本发明的一种活性阴极材料包括一钴酸锂（诸如： LiCoO_2 ）、与上述的由 $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}''_{x2}\text{MPO}_4$ 所代表的一橄榄石化合物，其较佳为覆盖具有碳。钴酸锂与橄榄石化合物（包括其特定实例）如上所述。较佳而言，钴酸锂与橄榄石化合物于钴酸锂：橄榄石化合物的一比值为约 0.9：0.1 至约 0.3：0.7 之间。于一个实例，橄榄石化合物是由 $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}''_{x2}\text{MPO}_4$ 所代表，其中，M 铁或锰，诸如： LiFePO_4 或 LiMnPO_4 。于此实例，较佳而言，钴酸锂与橄榄石化合物于钴酸锂：橄榄石化合物的一比值为约 0.8：0.2 至约 0.4：0.6 之间。

[0072] 于一第十实施例，本发明的一种活性阴极材料包括一镍酸锂、与上述的由 $\text{Li}_{(1-x2)}$

$A''_{x2}MPO_4$ 所代表的一橄榄石化合物, 较佳为覆盖具有碳。镍酸锂与橄榄石化合物 (包括其特定实例) 如上所述。较佳而言, 镍酸锂与橄榄石化合物于镍酸锂: 橄榄石化合物的一比值为约 0.9 : 0.1 至约 0.3 : 0.7 之间。于一个实例, 橄榄石化合物是由 $Li_{(1-x2)}A''_{x2}MPO_4$ 所代表, 其中, M 铁或锰, 诸如: $LiFePO_4$ 或 $LiMnPO_4$ 。于第二个实例, 镍酸锂包括由 $Li_{x4}A''_{x5}Ni_{(1-y4-z4)}Co_{y4}Q_{z4}O_a$ 所代表的一镍酸锂。于第三个实例, 镍酸锂包括由 $Li_{x3}Ni_{(1-z3)}M'_{z3}O_2$ 所代表的一镍酸锂。或者, 镍酸锂包括一镍酸锂, 其包括锂 (Li) 及镍 (Ni) 原子的至少一个改性剂, 诸如: $Li_{x4}A''_{x5}Ni_{(1-y4-z4)}Co_{y4}Q_{z4}O_a$, 其中, $x5$ 、 $y4$ 、与 $z4$ 各自独立为大于 0.0 且等于或小于约 0.2。于一个特定实例, 镍酸锂 $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$, 且橄榄石化合物是由 $Li_{(1-x2)}A''_{x2}MPO_4$ 所代表, 其中, M 铁或锰。较佳而言, 于第二个实例, 镍酸锂与橄榄石化合物于镍酸锂: 橄榄石化合物的一比值为约 0.9 : 0.1 至约 0.5 : 0.5 之间。于第二个特定实例, 镍酸锂是由 $Li_{x4}A''_{x5}Ni_{(1-y4-z4)}Co_{y4}Q_{z4}O_a$ 所代表, 较佳为 $Li_{x4}A''_{x5}Ni_{(1-y4-z4)}Co_{y4}Q_{z4}O_a$ (其中, $x5$ 、 $y4$ 、与 $z4$ 各自独立为大于 0.0 且等于或小于约 0.2), 且橄榄石化合物是由 $Li_{(1-x2)}A''_{x2}MPO_4$ 所代表 (其中, M 铁或锰)。于第三个特定实例, 镍酸锂 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$, 较佳为覆盖 $LiCoO_2$ 的 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$, 且橄榄石化合物是由 $Li_{(1-x2)}A''_{x2}MPO_4$ 所代表 (其中, M 铁或锰)。于第三个特定实例, 镍酸锂与橄榄石化合物于镍酸锂: 橄榄石化合物的一比值为约 0.9 : 0.1 至约 0.3 : 0.7 之间。

[0073] 于第十一实施例, 本发明的一种活性阴极材料包括二或多个镍酸锂、与一橄榄石化合物, 较佳为由 $Li_{(1-x2)}A''_{x2}MPO_4$ 所代表的一橄榄石化合物, 其中, M 铁或锰。这些镍酸锂与橄榄石化合物 (包括其特定实例) 如上所述。较佳而言, 橄榄石化合物覆盖具有碳。于此实施例, 镍酸锂与橄榄石化合物于镍酸锂: 橄榄石化合物的一比值为约 0.05 与约 0.9 之间: 约 0.05 与约 0.9 之间。于一个实例, 这些镍酸锂包括由 $Li_{x4}A''_{x5}Ni_{(1-y4-z4)}Co_{y4}Q_{z4}O_a$ 所代表的一镍酸锂。于另一个实例, 这些镍酸锂包括由 $Li_{x3}Ni_{(1-z3)}M'_{z3}O_2$ 所代表的一镍酸锂。或者, 这些镍酸锂包括一镍酸锂, 其包括锂 (Li) 及镍 (Ni) 原子的至少一个改性剂, 诸如: $Li_{x4}A''_{x5}Ni_{(1-y4-z4)}Co_{y4}Q_{z4}O_a$, 其中, $x5$ 、 $y4$ 与 $z4$ 各自独立为大于 0.0 且等于或小于约 0.2。于一个特定实例, 镍酸锂是由实验式 $Li_{x4}A''_{x5}Ni_{(1-y4-z4)}Co_{y4}Q_{z4}O_a$ 所代表, 其中, $x5$ 、 $y4$ 、与 $z4$ 各自独立为大于 0.0 且等于或小于约 0.2。于一个特定实例, 橄榄石化合物是由 $Li_{(1-x2)}A''_{x2}MPO_4$ 所代表, 其中, M 铁或锰, 诸如: $LiFePO_4$ 或 $LiMnPO_4$, 且这些镍酸锂包括 $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ 、与一镍酸锂, 其包括锂 (Li) 及镍 (Ni) 原子的至少一个改性剂, 诸如: $Li_{x4}A''_{x5}Ni_{(1-y4-z4)}Co_{y4}Q_{z4}O_a$, 其中, $x5$ 、 $y4$ 、与 $z4$ 各自独立为大于 0.0 且等于或小于约 0.2。于此实例, 这些镍酸锂与橄榄石化合物于 $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$: 镍酸锂: 橄榄石化合物的一比值为约 0.05 与约 0.8 之间: 约 0.05 与约 0.7 之间: 约 0.05 与约 0.9 之间。

[0074] 于第十二实施例, 本发明的一种活性阴极材料包括一镍酸锂、一钴酸锂 (诸如: $LiCoO_2$)、与上述的由 $Li_{(1-x2)}A''_{x2}MPO_4$ 所代表的一橄榄石化合物。镍酸锂、钴酸锂、与橄榄石化合物 (包括其特定实例) 如上所述。于此实施例, 镍酸锂、钴酸锂、与橄榄石化合物较佳于钴酸锂: 橄榄石化合物: 镍酸锂的一比值为约 0.05 与约 0.8 之间: 约 0.05 与约 0.7 之间: 约 0.05 与约 0.9 之间。于一个实例, 镍酸锂包括由 $Li_{x4}A''_{x5}Ni_{(1-y4-z4)}Co_{y4}Q_{z4}O_a$ 所代表的一镍酸锂。于另一个实例, 镍酸锂包括由 $Li_{x3}Ni_{(1-z3)}M'_{z3}O_2$ 所代表的一镍酸锂。或者, 这些镍酸锂包括一镍酸锂, 其包括锂 (Li) 及镍 (Ni) 原子的至少一个改性剂, 诸如: $Li_{x4}A''_{x5}Ni_{(1-y4-z4)}Co_{y4}Q_{z4}O_a$, 其中, $x5$ 、 $y4$ 与 $z4$ 各自独立为大于 0.0 且等于或小于约 0.2。于一个特定实例,

镍酸锂是由 $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ 所代表, 较佳为 $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ (其中, $x5$ 、 $y4$ 、与 $z4$ 各自独立为大于 0.0 且等于或小于约 0.2), 且橄榄石化合物是由 $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}''_{x2}\text{MPO}_4$ 所代表 (其中, M 铁或锰)。于此个特定实例, 镍酸锂、钴酸锂、与橄榄石化合物较佳于钴酸锂: 橄榄石化合物: 镍酸锂的一比值为约 0.05 与约 0.30 之间: 约 0.05 与约 0.30 之间: 约 0.4 与约 0.9 之间。于一第二个特定实例, 镍酸锂 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$, 且橄榄石化合物是由 $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}''_{x2}\text{MPO}_4$ 所代表, 其中, M 铁或锰。于第二个特定实例, 镍酸锂、钴酸锂、与橄榄石化合物较佳于镍酸锂: 橄榄石化合物: 钴酸锂的一比值为约 0.05 至 0.8 : 约 0.3 至 0.7 : 约 0.05 至 0.8。于一第三个特定实例, 镍酸锂 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, 较佳为覆盖 LiCoO_2 的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, 且橄榄石化合物是由 $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}''_{x2}\text{MPO}_4$ 所代表, 其中, M 铁或锰。

[0075] 于一第十三实施例, 本发明的一种活性阴极材料包括: 一锰酸尖晶石; 一橄榄石化合物, 较佳为由 $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}''_{x2}\text{MPO}_4$ 所代表的一橄榄石化合物, 其中, M 铁或锰; 及, 一镍酸锂。锰酸尖晶石、橄榄石化合物、与镍酸锂 (包括其特定实例) 如上所述。于此实施例, 锰酸尖晶石、橄榄石化合物、与镍酸锂较佳于锰酸尖晶石: 橄榄石化合物: 镍酸锂的一比值为约 0.05 至 0.9 : 约 0.05 至 0.9 : 约 0.05 至 0.9。于一个实例, 锰酸尖晶石是由 $\text{Li}_{(1+x1)}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ 所代表。于另一个实例, 锰酸尖晶石是由 $\text{Li}_{1+x7}\text{Mn}_{2-y7}\text{O}_{z7}$ 所代表, 较佳为 LiMn_2O_4 。于一个特定实例, 锰酸尖晶石是由 $\text{Li}_{(1+x1)}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ 所代表, 且镍酸锂包括锂 (Li) 及镍 (Ni) 原子的至少一个改性剂, 诸如: 由 $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ 所代表的一镍酸锂, 其中, $x5$ 、 $y4$ 、与 $z4$ 各自独立为大于 0.0 且等于或小于约 0.2。于一第二个特定实例, 锰酸尖晶石是由 $\text{Li}_{(1+x1)}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ 所代表, 且镍酸锂是由 $\text{Li}_{x3}\text{Ni}_{(1-z3)}\text{M}'_{z3}\text{O}_2$ 所代表, 较佳为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, 更佳为覆盖 LiCoO_2 的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。于一第三个特定实例, 锰酸尖晶石是由 $\text{Li}_{(1+x1)}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ 所代表, 且镍酸锂 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 。于一第四个特定实例, 锰酸尖晶石是由 $\text{Li}_{1+x7}\text{Mn}_{2-y7}\text{O}_4$ 所代表, 较佳为 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 与其修改具有铝 (Al) 与镁 (Mg) 的变化者, 且镍酸锂是由 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 与覆盖 LiCoO_2 的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 所组成的群组而选出。

[0076] 于一第十四实施例, 本发明的一种活性阴极材料包括: 如上所述的二或多个镍酸锂。于一个实例, 活性阴极材料包括 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 。于一个特定实例, 活性阴极材料包括 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 与一镍酸锂, 其包括锂 (Li) 及镍 (Ni) 原子的至少一个改性剂, 诸如: 由 $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ 所代表的一镍酸锂, 其中, $x5$ 、 $y4$ 、与 $z4$ 各自独立为大于 0.0 且等于或小于约 0.2。较佳而言, 于此实例, 这些镍酸锂于 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$: $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ 的一比值为约 0.7 : 0.3 至约 0.3 : 0.7。于另一个特定实例, 活性阴极材料包括 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 与 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, 更佳为覆盖 LiCoO_2 的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。较佳而言, 于此实例, 这些镍酸锂于 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$: $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的一比值为约 0.8 : 0.2 至约 0.2 : 0.8。

[0077] 本发明的另一个层面针对于其运用上述的本发明的活性阴极材料的一种锂离子电池。较佳而言, 该种电池具有大于每个电池为约 2.2 安培小时的容量。更佳而言, 该种电池具有大于每个电池为约 3.0 安培小时的容量, 诸如: 等于或大于每个电池为约 3.3 安培小时; 等于或大于每个电池为约 3.5 安培小时; 等于或大于每个电池为约 3.8 安培小时; 等于或大于每个电池为约 4.0 安培小时; 等于或大于每个电池为约 4.2 安培小时; 于每个电池为约 3.0 安培小时与每个电池为约 6 安培小时之间; 于每个电池为约 3.3 安培小时与每个

电池为约 6 安培小时之间 ; 于每个电池为约 3.3 安培小时与每个电池为约 5 安培小时之间 ; 于每个电池为约 3.5 安培小时与每个电池为约 5 安培小时之间 ; 于每个电池为约 3.8 安培小时与每个电池为约 5 安培小时之间 ; 以及, 于每个电池为约 4.0 安培小时与每个电池为约 5 安培小时之间。

[0078] 于一个实施例, 本发明的电池包括一种活性阴极材料, 其包括一混合物, 包括 : 一钴酸锂与一镍酸锂的至少一者 ; 及, 由上述的实验式 $\text{Li}_{(1+x)}(\text{Mn}_{1-y}\text{A}'_{y})_{2-x}\text{O}_z$ 所代表的一锰酸尖晶石与由上述的实验式 $\text{Li}_{(1-x)}\text{A}''\text{MPO}_4$ 所代表的一橄榄石化合物的至少一者。于另一个实施例, 本发明的电池包括一种活性阴极材料, 其包括一混合物, 包括 : 一钴酸锂与其由覆盖 LiCoO_2 的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 与 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 所组成的群组而选出的一镍酸锂的至少一者 ; 及, 一锰酸尖晶石, 具有上述的实验式 $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{z7}$ 。于又一个实施例, 本发明的电池包括一种活性阴极材料, 包括一混合物, 其包括 : 一镍酸锂, 其由覆盖 LiCoO_2 的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 与 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 所组成的群组而选出 ; 及, 一锰酸尖晶石, 具有上述的实验式 $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{z7}$ 。这些电池各自独立具有如上所述的容量, 较佳而言, 大于每个电池为约 3.0 安培小时。

[0079] 于一个较佳实施例, 建立针对于本发明的电池的电池利用其相较于目前运用于产业 (诸如 : 针对于 18650 电池的情形) 而依据每个电池的安培小时数 (Ah/cell) 为一较大的型式者。

[0080] 图 1 显示一种圆柱形状的锂离子电池 10, 其包括 : 一正电极 1, 覆盖于一铝箔 ; 一负电极 2, 覆盖于一铜箔 ; 一分离件 3, 定位于正与负电极之间 ; 一罐 4, 含有绕制的构件 ; 一电气绝缘 (自该罐) 的顶部 5a, 其为折压于顶盖 5b (顶部可含有一电流中断装置 (CID, current-interrupt device)、与一气孔 5c) ; 镍引线, 其为电气连接于顶部的阳极 ; 及, 一铝引线 6, 其为电气连接于该罐的阴极。一 PTC 开关 7 可位于该罐的内侧或外侧。绝缘体亦为位于该罐的顶部 8 与底部 9, 其保持箔为免于彼此碰触并且绝缘箔端与罐。

[0081] 负活性材料 (阳极) 可包括其允许锂为插入于该材料或移出自该材料的任何材料。这些材料的实例包括碳质 (carbonaceous) 材料, 例如 : 非石墨 (non-graphitic) 碳、人造 (artificial) 碳、天然石墨 (natural graphite)、热解 (pyrolytic) 碳、焦炭 (coke) (诸如 : 沥青 (pitch) 焦炭、针状 (needle) 焦炭、石油 (petroleum) 焦炭)、石墨、玻璃态 (vitreous) 碳、或一热处理的有机聚合物化合物, 其为藉由碳化酚 (phenol) 树脂、喃 (furan) 树脂、或类似的碳纤维、与活性碳而得到。再者, 金属锂、锂合金、与其一合金或化合物可运用作为负活性材料。尤其是, 允许以形成具有锂的一合金或化合物的金属元素或半导体元素可为第四族 (group IV) 的金属元素或半导体元素, 诸如而不限于 : 硅 (Si)、或锡 (Sn)。尤其是, 非晶性 (amorphous) 的锡 (其为掺杂具有诸如钴或铁 / 镍的一过渡金属) 具有针对于此等型式电池的阳极材料的高度指望的一种金属。允许锂为于相当低的电位而插入或移出于氧化物的氧化物 (诸如 : 氧化铁、氧化钨、氧化钼、氧化钨、氧化钛、与氧化锡) 与氮化物可类似为可运用作为负活性材料。

[0082] 用于本发明的电池的正电极包括 : 上述的本发明的活性阴极材料。尤其, 本发明的电池运用活性阴极材料, 其包括二或多个优点 : 镍酸锂 (例如 : $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 或 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$) 或钴酸锂 (例如 : LiCoO_2) 的高的比 (specific) 容量 ; 橄榄石化合物 (例如 : LiFePO_4) 或锰酸尖晶石 (例如 : LiMn_2O_4) 的相当高的安全性。当本发明的活性阴极

材料使用于其运用于本发明的锂电池的一种正电极结构,造成的电池充分安全且具有依据 Wh/kg 及 / 或 Wh/L 为高的容量。本发明的电池依据绝对体积与每个电池的安培小时 (Ah/cell) 而典型具有其为较大的一形状因数,相较于目前可利用的 18650 电池 (即 :183665 形状因数)。增大的电池尺寸与容量至少部分为由混合式的阴极的相对较高安全性而成为可能。针对于锂电池的本发明的电池相较于其仅利用 LiCoO_2 作为阴极材料的对应电池而可具有较为安全的性质,虽然这些电池具有类似或较高的容量。

[0083] 由于混合物的阴极成分的各者具有独特的化学性,具有适用于各个化学物的 SEI 形成的添加剂 (additive) 的一种电解质特别为重要。举例而言,具有针对于其含有锰酸尖晶石与钴酸锂的阴极与其含有石墨的阳极的电池的一种适合的电解质可含有 LiBOB、PS、与 VC 的添加剂,其为适用于此等型式的化合物。

[0084] 非水 (non-aqueous) 的电解质的实例包括 :一非水的电解溶液,藉由溶解一电解质盐类 (salt) 于一非水的溶剂而制备 ;一固体电解质 (含有一电解质盐类的无机电解质或聚合物电解质) ;及,一固体或胶状的电解质,藉由混合或溶解一电解质于一聚合物化合物或类似者而制备。

[0085] 非水的电解溶液藉由溶解一盐类于一有机溶剂而制备。有机溶剂可包括其已经概括运用于此型式的电池的任何适合型式者。这些有机溶剂的实例包括 :碳酸丙烯 (propylene carbonate)、碳酸次乙酯 (ethylenecarbonate)、碳酸二乙酯 (diethyl carbonate)、碳酸二甲酯 (dimethylcarbonate)、1,2-二甲氧基乙烷 (1,2-dimethoxyethane)、1,2-二乙氧基乙烷 (1,2-diethoxyethane)、 γ -丁内酯 (γ -butyrolactone)、四氢喃 (tetrahydrofuran)、2-甲基四氢喃 (2-methyl tetrahydrofuran)、1,3-二恶茂烷 (二氧戊环) (1,3-dioxolane)、4-甲酯-1,3-二恶茂烷 (4-methyl-1,3-dioxolane)、二乙基醚 (乙醚) (diethylether)、(sulfolane)、甲基吩 (methylsulfolane)、乙腈 (acetonitrile)、丙腈 (乙基腈) (propionitrile)、苯甲醚 (anisole)、乙酸盐 (acetate)、丁酸盐 (butyrate)、丙酸盐 (propionate)、与类似者。运用环状 (cyclic) 碳酸盐 (诸如 :碳酸丙烯)、或链状 (chain) 碳酸盐 (诸如 :碳酸二甲酯与碳酸二乙酯) 较佳。此等有机溶剂可单独运用或是于二或多个型式的一组。

[0086] 添加剂或稳定剂 (stabilizer) 亦可为存在于电解质,诸如 :碳酸乙烯 (VC, vinyl carbonate)、碳酸次乙酯乙烯 (VEC, vinyl ethylenecarbonate)、乙二醇二醋酸酯 (EA, ethylene acetate)、磷酸三苯酯 (TPP, triphenylphosphate)、磷 (phosphazenes)、LiBOB、LiBETI、LiTFSI、联苯 (BP, biphenyl)、亚硫酸丙烯 (PS, propylene sulfite)、亚硫酸次乙酯 (ES, ethylene sulfite)、碳酸烯丙基甲酯 (AMC, allyl methylcarbonate)、与己二酸双乙烯 (APV, divinyl adipate)。此等添加剂运用作为阳极与阴极稳定剂或阻燃剂 (flame retardant),其可使得电池具有依据形成 (formatin)、循环效率、安全性与寿命而言为较高的性能。由于混合物的阴极成分的各者具有独特的化学性,具有适用于各个化学物的 SEI 形成的添加剂的一种电解质特别为重要。举例而言,针对于具有尖晶石与钴酸盐的混合的阴极与一石墨的阳极的一锂离子电池的一种适合的电解质可含有 LiBOB、PS、与 VC 稳定剂的添加剂,其分别为适用于个别的化合物的 SEI 形成。

[0087] 固体电解质可包括一无机电解质、一聚合物电解质、与只要该材料为具有锂离子的导电性的类似者。举例而言,无机电解质可包括 :氮化锂、碘化锂、与类似者。聚合物电

解质是由一电解质盐类与一聚合物化合物所构成,于其,电解质盐类溶解。运用于聚合物电解质的聚合物化合物的实例包括:诸如聚乙烯 (polyethylene) 氧化物与交联聚乙烯 (cross-linked polyethylene) 氧化物的醚基 (ether-based) 的聚合物、聚甲基丙烯酸酯基 (polymethacrylate ester-based) 的聚合物、丙烯酸酯基 (acrylate-based) 的聚合物、及类似者。此等聚合物可单独运用或是于二或多个种类的一混合物或一共聚物的形式。

[0088] 凝胶 (gel) 电解质的一模型 (matrix) 可为只要聚合物为藉由吸收上述的非水电解溶液所胶化的任何的聚合物。运用于凝胶电解质的聚合物的实例包括氟碳 (fluorocarbon) 聚合物,诸如:聚偏二氟乙烯 (PVDF, polyvinylidene fluoride)、聚乙烯-共-六氟丙烯 (PVDF-HFP, polyvinylidene-co-hexafluoropropylene)、与类似者。

[0089] 运用于凝胶电解质的聚合物的实例亦包括:聚丙烯腈 (polyacrylonitrile) 与聚丙烯腈的一共聚物。运用于共聚合化 (copolymerization) 的单基物 (monomer) 的实例 (乙烯基的单基物) 包括:醋酸乙烯酯 (vinyl acetate)、异丙烯酸甲酯 (methyl methacrylate)、异丙烯酸丁酯 (butyl methacrylate)、丙烯酸甲酯 (methyl acrylate)、丙烯酸丁酯 (butyl acrylate)、亚甲基丁二酸 (itaconic acid)、氢化丙烯酸甲酯 (hydrogenated methyl acrylate)、氢化丙烯酸乙酯 (hydrogenated ethylacrylate)、丙烯酰胺 (acrylamide)、氯乙烯 (vinyl chloride)、偏二氟乙烯 (vinylidene fluoride)、与偏二氯乙烯 (vinylidene chloride)。运用于凝胶电解质的聚合物的实例更包括:丙烯腈 (acrylonitrile)-丁二烯 (butadiene) 共聚合物橡胶、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (styrene) 共聚合物树脂、丙烯腈-氯化 (chlorinated)-聚乙烯-丙二烯 (propylenediene)-苯乙烯共聚合物树脂、丙烯腈-氯乙烯共聚合物树脂、丙烯腈-异丁烯酸树脂、与丙烯腈-丙烯酸酯共聚合物树脂。

[0090] 运用于凝胶电解质的聚合物的实例包括:醚基 (ether based) 聚合物,诸如:聚乙烯氧化物、聚乙烯氧化物的共聚合物、与交联聚乙烯氧化物。运用于共聚合化的单基物的实例包括:聚丙烯氧化物、异丙烯酸甲酯、异丙烯酸丁酯、丙烯酸甲酯、与丙烯酸丁酯。

[0091] 尤其,依据氧化-还原稳定度的观点,一种氟碳聚合物较佳为运用于凝胶电解质的模型。

[0092] 运用于电解质的电解质盐类可为适用于此种型式的电池的任何电解质盐类。电解质盐类的实例包括: LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiCl 、 LiBr 、与类似者。

[0093] 参考回到图 1,于本发明的一个实施例,分离件 3 分开正电极 1 与负电极 2。分离件 3 可包括其已经概括运用以形成此种型式的非水性电解质二次电池的分离件的任何薄膜状材料,例如:由聚丙烯、聚乙烯、或该二者的一层状组合所作成的一微多孔的聚合物薄膜。此外,若一固体电解质或凝胶电解质运用作为电池 10 的电解质,分离件 3 无须为设置。由玻璃纤维或纤维素材料所作成的一微多孔的分离件可亦为运用于某些情形。分离件厚度典型为于 9 与 25 微米之间。

[0094] 正电极 2 典型为藉由混合约为 94wt% 的阴极材料、连同约为 3wt% 的一导电剂 (例如:乙炔碳黑 (acetylene black))、与约为 3wt% 的一粘合剂 (例如:PVDF) 而制造。混合物散开于一溶剂 (例如:N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP, N-methyl-2-pyrrolidone)), 藉以制备一浆料 (slurry)。此浆料接着为施加至其典型具有厚度约为 20 微米的一铝 (Al) 集电器

箔 (foil) 的二个表面,且干燥于约为摄氏 100 至 150 度。干燥的电极接着由一滚压机所登录,以得到一压缩后的正电极。

[0095] 负电极典型为藉由混合约为 93wt% 的石墨 (作为阴极材料)、约为 3wt% 的导电碳 (例如:乙炔碳黑)、与约为 4wt% 的一粘合剂 (例如:PVDF) 而制备。负电极接着为由此种混合物而制备于一过程,其为类似于针对于正电极的上述者,除了典型为 10 至 15 微米的一铜 (Cu) 集电器箔运用。

[0096] 负与正电极以及一聚合物薄膜 (例如:聚乙烯) 所形成的厚度约为 25 微米的一分离件 (具有微气孔) 层压且螺旋绕制以产生一螺旋型式的电极元件。较佳而言,此卷件具有一长椭圆 (oblong) 形状。

[0097] 一或多个正引线载流接片 (tab) 附接至正集电器,且接着为焊接至电池顶部。举例而言,一气孔亦可利用于电池的顶部。由镍金属所作成的一负引线连接负集电器至电池罐的底部。

[0098] 含有例如 PC、EC、DMC、DEC 溶剂以及 1MLiPF₆ 与各者为于 0.5 至 3wt. % 的适合添加剂 (诸如:VC、LiBOB、PF、LiTFSI、BP) 的一电解质真空填充于其具有螺旋绕制的“薄卷 (jelly roll)”的电池罐 4,且电池接着为经由一绝缘密封堵塞物 (gasket) 8 而密封。一安全阀 5c、电流中断装置、与一 PTC 装置亦可为存在于电池顶部,以增强安全性。如于图 1 所示的其具有外径 18 毫米与高度 65 毫米的一种圆柱形的非水性电解质锂离子二次电池运用于此产业的典型的锂离子电池。

[0099] 针对于具有如于图 2 所示的一长椭圆形状的电池,针对于本发明的一圆柱状电池的如上所述的一种类似方法可运用,除了电池制备且绕制以形成其具有一长椭圆形状的电池,例如:具有厚度为 17 或 18 毫米、宽度为 44 或 36 毫米、以及高度为 65 毫米。

[0100] 本发明的电池可为圆柱状或棱形 (堆叠或是绕制),较佳为棱形,且更佳为长椭圆的一棱柱形状。虽然本发明可运用所有型式的棱形罐,一长椭圆形罐部分为归因于下述的二个特点而为较佳。

[0101] 如于图 5(a) 至 5(d) 所示,当比较于相同的外部体积的堆叠时,一长椭圆形状的可利用的内部容积 (诸如:183665 形状因数) 较大于二个 18650 电池的容积。尤其,图 5(a) 与 5(b) 显示一长椭圆形的横截面 (图 5(a)) 对于针对二个 18650 电池的一圆柱形的横截面 (图 5(b)) 的一比较。额外可用的空间 12%。当组装至一电池组,长椭圆形的电池完全利用其为由该电池组所占有的空间的较多者。此致能对于内部电池构件的新颖的设计变化,其可提高关键的性能特征而未牺牲电池容量,相对于现今产业所见者。诸如混合较高的安全性而相对为较低容量的构件、而且仍然实现高容量于封装阶层的设计特点因此为可利用。此外,同样为归因于较大可利用的容积,具有相对较高的循环寿命的较薄的电极可选取以运用。较薄的电极亦具有较高的速率 (rate) 能力。甚者,一长椭圆形 (或棱形) 的罐具有较大的挠曲性。举例而言,一长椭圆形状可相较于一圆柱形状罐而更为弯曲于腰部 (waist) 点,圆柱形状罐是由于堆叠压力为增大于充电的时而允许较少的挠曲性。增大的挠曲性减小于电极的机械疲乏,因而致使较高的循环寿命。此外,分离件气孔阻塞情形是由于相对较低的堆叠压力而改善。

[0102] 允许相对较高的安全性的一特别期望的特点可于长椭圆形状的罐为可利用,相较于其横截面为显示于图 5(c) 的棱形罐。长椭圆形状提供一适贴配合 (snug fit) 至薄卷,

其使得必要于电池的电解质的量为最小化。相对较低量的电解质造成于一误用情况期间的较少利用的活性材料且因此为较高的安全性。此外,成本归因于较低量的电解质而为较低。就其具有一种堆叠电极结构的一棱形罐而论,其横截面显示于图 5(d),全容积利用可能为无不必要的电解质,但是此型式的罐设计较为困难且因此依据制造观点而言为较耗费成本。

[0103] 于另一个层面,本发明针对于一种电池组,其包括用于本发明的锂离子电池的如上所述的一或多个电池。

[0104] 于一个较佳实施例,该种电池组包括复数个电池,且各个电池包括上述的一种活性阴极材料。本发明的一电池组的电池彼此为串联或并联、或是串联及并联连接(例如:电池组具有 2 个电池为并联及 3 个电池为串联,即,一种所谓的“2p3s”配置)。于一个特定实例,本发明的电池组的各个电池包括一种活性阴极材料,其包括一混合物,包括:一钴酸锂与一镍酸锂的至少一者;及,由上述的实验式 $\text{Li}_{(1+x)}(\text{Mn}_{1-y}\text{A}'_{y})_{2-x}\text{O}_z$ 所代表的一锰酸尖晶石与由上述的实验式 $\text{Li}_{(1-x)}\text{A}''_{x}\text{MPO}_4$ 所代表的一橄榄石化化合物的至少一者。于另一个特定实例,电池组的各个电池包括一种活性阴极材料,其包括一混合物,包括:一钴酸锂与其由覆盖 LiCoO_2 的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 与 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 所组成的群组而选出的一镍酸锂的至少一者;及,一锰酸尖晶石,具有上述的实验式 $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_z$ 。电池组的至少一个电池具有其大于每个电池为约 3.0 安培小时的一容量。于又一个特定实例,电池组的各个电池包括一种活性阴极材料,其包括一混合物,包括:一镍酸锂,其由覆盖 LiCoO_2 的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 与 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 所组成的群组而选出;及,一锰酸尖晶石,具有上述的实验式 $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_z$ 。较佳而言,纳入于电池组的各个电池具有其大于每个电池为约 3.0 安培小时的一容量。

[0105] 于一个更佳实施例,该种电池组包括复数个电池,且本发明的一电池组的电池仅为串联连接而并无电池为并联连接。该种配置示意说明于图 3 与 4 图。该种电池组的非并联的特征允许于该组的各个电池的较不昂贵的个别控制以及监视,而无须纳入额外的电路以针对于其为并联连接的电池的个别电池参数的侦测,其归因于纳入于软体的额外的演算法与探针端子而耗费成本及累赘。

[0106] 图 3 显示本发明的一个实施例,其显示本发明的三个电池为串联连接。归因于其较安全的性能特征,此等电池可相较于其运用 LiCoO_2 作为阴极活性材料的选取的电池而作成较大。此允许连接电池为成组,而具有较少的电池为并联连接。

[0107] 图 4 显示本发明的电池组 30 的俯视透视图,于其,本发明的三个电池 32 彼此为串联连接。

[0108] 于一个特定实施例,本发明的电池组具有一种 2p3s 配置,于其,电池组装于其具有并联的 2 个电池及串联的 3 个电池的组件,如为可见于典型运用于目前的膝上型电脑市面者的习用 18650 型式电池。于其他的实施例,本发明的电池组具有 3s 或 4s 配置,利用由本发明所致能的较大的电池容量以简化所造成的电池组,且因此降低其成本及改善安全性。

[0109] 较佳而言,纳入于电池组的电池具有长椭圆形状的罐 20,如概括显示于图 2。针对于此形状的优先选择说明于图 5,且包括:全容积利用、无不必要的电解质于电池罐的内、以及相对的制造容易度。于该种电池组的电池的容量典型为等于或大于约 3.3 安培小时

(Ah)。电池的内部阻抗较佳为小于约 50 毫欧姆,更佳为小于 30 毫欧姆。

[0110] 上述的本发明的一种新颖电池设计可运用一较大的电池尺寸且可潜在取代二个并联的 18650 电池 (2p 区块)。运用此配置的一个优点在于:控制电子电路可监视于区块的仅有一个电池而非为二个,其为针对于 18650 电池的 2p 区块的情形者。此型式的监视可允许侦测于电池的缺陷(诸如:短路),针对于其具有一个缺陷电池与一个无缺陷电池的一区块可能为未侦测出的错误。此外,成本优点可为实现,藉由运用每个电池组的相对较少的电池构件,诸如 PTC 与 CID 装置以及其连接电池于并联且连接至控制电路的电子接线。

[0111] 为了提高于 18650 电池的容量,诸如 Sony、Sanyo、MBI (Panasonic)、LG 与 Samsung 的公司自从于 90 年代早期而已经逐渐增加于电池的活性材料(石墨与钴酸盐)的封装(packing)阶层。较高的封装程度已经部分为藉由增大其关于电极宽度的电极尺寸、增大的电极的紧实度、增大的电极的厚度、于阳极容量/阴极容量比值的过度容量的较小容许误差、与于电池钢罐(steel can)的薄卷(jelly-roll)的较为紧密配合而达成。然而,此等方式的一个缺陷较小的安全性,如为近期于此领域的安全事件的一增大阶层所见。另一个缺陷减小的循环寿命。此外,一种典型的 18650 电池罐是由钢所作成。随着此型式电池的容量为增大,这些电极的密度与厚度、及连同于该罐的薄卷的封装程度增大。随着锂于充电与放电时而添加及减除,于 18650 电池的阳极与阴极电极的石墨与金属氧化物微粒连续改变其尺寸。诸多的金属氧化物材料增大其尺寸,归因于晶格参数的增大,当锂移除自该结构。 LiCoO_2 与 LiNiO_2 阴极材料的二个实例,当锂逐渐移除自该结构而增大其 c 轴。同理,当锂插入至石墨,c 轴的晶格参数增大。此意味着:于充电其含有基于 LiCoO_2 与石墨的电极的一电池,阳极与阴极电极均为增大其厚度。此概括为导致于电池的一增大的堆叠压力,由于钢可限制膨胀。于圆柱状、习用的基于 LiCoO_2 的锂电池的二种典型的老化(degradation)相信为:(1) 由坚固的圆柱状钢所加诸的增大堆叠压力将引起电极为阻塞分离件气孔(pore);及(2) 相当厚的电极的机械疲乏引起电极为较早的老化,归因于其导致减小的导电性的不良的连接性。

[0112] 另一方面,于本文所述的本发明实现的是:针对于其具有二或多种活性材料成分(一者为具有高的容量而另一者为具有相对较高的安全性)的阴极的电极材料的组合可允许高安全性的锂离子电池而且同时为达成于其运用彼等电池(尤其是长椭圆形状的电池)的电池组的高容量。此外,这些电池不仅是足够安全及针对于商业化目的的高足够能量,而且其亦为呈现极高的循环寿命。举例而言,具有外部尺寸为高度约 64 毫米、宽度约 36 毫米与厚度约 18 毫米的长椭圆形状的电池(参阅实例 4)显示相较于自 LG 与 SANYO 的商用 18650 电池(参阅实例 6)的较高的电压、较佳的循环寿命、与较佳的速率(rate)能力。具有优越的循环寿命、高安全度、与高容量的较大的电池亦可藉由利用本发明所作成。甚至是针对于电力电池(powercell),相信的是:本发明可替代于此技艺的 18650 型式或是 26 毫米直径者的电力电池。此外,HEV 型式的电池可裨益自本发明。

[0113] 于又一个层面,本发明亦包括一种系统,其包括一可携式电子装置与如上所述的一电池(cell 或 battery)(例如:锂离子电池)、及电池组(pack)。可携式电子装置的实例包括:膝上型电脑、动力工具、玩具、手机、摄录影机(camcorder)、个人数位助理(PDA)、与混合式的电气载具(vehicle)。于一个实施例,该种系统包括本发明的一种电池组。该种电池组的特点如上所述。

[0114] 本发明藉由以下的实例而说明,其无意为任何限制。

[0115] 范例

[0116] 实例 1-3 与一比较例

[0117] 运用其包括放电容量、平均放电电压、最初放电对 (vs.) 最初充电的效率、与材料密度的习知的活性阴极材料性能性质,性能特征可针对于由阴极材料的混合物所造成的电池而比较。针对于如上所述的一种锂离子电池,一阴极运用其包括钴酸锂 ($x\%$)、锰酸尖晶石 ($y\%$)、与镍酸锂 ($z\%$) 的活性阴极材料的一混合物所组成者。锰酸尖晶石与镍酸锂的阴极材料描述于上文的说明本文的较佳型式者。针对于此等阴极材料的性能特征代表于其代表类别的个别的阴极材料且针对于容量、平均放电电压、最初循环效率、与密度:钴酸锂 -145mAh/g 、 3.70V 、 96.0% 、 4.9g/cm^3 ; 锰酸尖晶石 -115mAh/g 、 3.80V 、 94.0% 、 4.1g/cm^3 ; 镍酸锂 -180mAh/g 、 3.50V 、 92.0% 、 4.6g/cm^3 。针对于当 $x = 40$ 、 $y = 60$ 与 $z = 0$ 的情形,此实例的造成的活性阴极材料具有 127mAh/g 、 3.75V 、 94.8% 、 4.4g/cm^3 的性质。

[0118] 设计一种固定容量 5 安培小时 (Ah) 的锂离子电池并且允许该电池的重量为变化以便达成容量需求允许关键的电池性能与成本特征的计算,针对于不同的阴极设计方案的比较。必须固定于电池设计的另外的关键参数包括:电池横截面积 ($4.4 \times 6.4\text{cm}$)、电池厚度 (1.85cm)、阴极覆盖面积 (2079cm^2)、阴极电极面积 ($2 \times 1099\text{cm}^2$)、阳极覆盖面积 (2181cm^2)、阳极电极面积 ($2 \times 1127\text{cm}^2$)、分离件面积 (2416cm^2)、铝 (A1) 壳厚度 ($500\text{ }\mu\text{m}$) 与密度 (3.70g/cm^3)、覆盖阴极形成 (94% 活性材料、 3% 导电碳、 3% 粘合剂)、阴极导电碳材料密度 (1.50g/cm^3)、阴极粘合剂材料密度 (1.80g/cm^3)、阴极多孔性 (20%)、阴极铝 (Al) 箔 (foil) 厚度 ($15\text{ }\mu\text{m}$) 与密度 (2.70g/cm^3)、覆盖阳极形成 (93% 活性材料、 2% 导电碳、 5% 粘合剂)、阳极活性材料容量 (330mAh/g) 与密度 (2.20g/cm^3)、阳极最初放电 vs. 最初充电效率 (93%)、阳极导电碳材料密度 (1.50g/cm^3)、阳极粘合剂材料密度 (1.80g/cm^3)、阳极多孔性 (30%)、铜 (Cu) 阳极箔厚度 ($12\text{ }\mu\text{m}$) 与密度 (8.90g/cm^3)、阳极 / 阴极的容量比值 ($1 : 1$)、分离件厚度 ($25\text{ }\mu\text{m}$) 与多孔性 (45%)、电解质密度 (1.20g/cm^3)、电池的绝缘体与接片重量 (1.00g)、覆盖溶剂特质 (NMP) 与百分率 (容积为 60%)、以及关联的材料成本参数。

[0119] 运用于此实例所述的阴极材料而造成的锂离子电池具有于表 2 所显示的性质。

[0120] 表 2

[0121]

阴极材料	能量密度 (Wh/L)	成本 (\$/Wh)	针对于 3 个电池组的电池材料成本 (\$)	优点 vs. LiCoO_2
实例 1 (x=40, y=60, z=0)	407	0.176	13.76	能量密度、成本、安全性
实例 2 (x=15, y=15, z=70)	406	0.162	12.64	能量密度、成本、安全性
实例 3 (x=20, y=60, z=20)	404	0.166	12.85	能量密度、成本、安全性
比较例 1 (x=100)	401	0.208	15.97	

[0122] 实例 4: 具有其包括 $\text{LiCoO}_2/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 的活性阴极材料的高容量的一长椭圆形电池

[0123] 具有针对于 $\text{LiCoO}_2 : \text{LiMn}_2\text{O}_4$ 的重量比 70 : 30 的 94wt. % 的混合阴极、3wt. % 的碳黑 (carbon black)、与 3wt. % 的 PVDF 进行搅拌 (stirring) 而混合于 NMP。电极浆料 (slurry) 覆盖于一 15 微米厚的铝 (Al) 集电器。铝 (Al) 集电器具有尺寸为宽度 56 毫米与长度 1568 毫米。浆料覆盖于铝 (Al) 集电器的二侧。覆盖长度针对于侧 1 与侧 2 而分别为 1510 毫米与 1430 毫米。处理媒介 NMP 借着以摄氏 150 度加热覆盖的电极于数分钟而移除。电极按压以控制覆盖密度。二侧式覆盖相同于每个层面。总电极的厚度 140 微米。组成的阴极密度 3.6g/cc。具有约为宽度 3 毫米、长度 55 毫米、与厚度 0.2 毫米的二个铝 (Al) 接片 (tab) 焊接至未覆盖的铝 (Al) 集电器。

[0124] 93wt. % 的石墨、2wt. % 的碳黑、与 5wt. % 的 PVDF 粘合剂 (binder) 进行搅拌而混合于 NMP。电极浆料覆盖于一 12 微米厚的铜 (Cu) 集电器。铜 (Cu) 集电器具有尺寸为宽度 57.5 毫米与长度 1575 毫米。该浆料覆盖于铜 (Cu) 集电器的二侧。覆盖长度针对于侧 1 与侧 2 而分别为 1495 毫米与 1465 毫米。处理媒介 NMP 借着以摄氏 150 度加热覆盖的电极于数分钟而移除。电极按压以控制覆盖密度。二侧式覆盖相同于每个层面。总电极的厚度 130 微米。组成的阳极密度 1.8g/cc。具有约为宽度 3 毫米、长度 55 毫米、与厚度 0.2 毫米的二个镍 (Ni) 接片焊接至未覆盖的铜 (Cu) 集电器。

[0125] 阴极与阳极是由一微多孔 (microporous) 的分离件 (separator) 所分离, 该分离件具有厚度 25 微米、宽度 60 毫米与长度 310 公分。其为卷绕于一薄卷 (jelly-roll)。薄卷按压为一棱形的样式。

[0126] 按压的薄卷插入于一棱形的铝 (Al) 壳, 其具有铝 (Al) 厚度为 0.4 毫米。该壳具有约为高度 64 毫米、宽度 36 毫米、与厚度 18 毫米的一外部尺寸。正接片焊接于顶部的铝 (Al) 盖, 而负接片焊接于通过铝 (Al) 壳的一接线。一铝 (Al) 盖焊接于铝 (Al) 壳。约为 10 克 1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}/\text{PC}/\text{EMC}/\text{DMC}$ 电解质溶液于真空而添加至该电池。在形成的后, 电池完全密封。

[0127] 此电池具有于 C/5 放电率的一容量 4.4 安培小时 (Ah)。标称电压 3.7 伏特 (V)。总电池重量约为 89 克 (g)。电池能量密度约为 183 瓦特小时 / 公斤 (Wh/kg) 与 440 瓦特小

时 / 公升 (Wh/liter)。

[0128] 实例 5A(预示 (prophetic) 实例) : 具有其包括 $\text{LiCoO}_2/\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ 的活性阴极材料的一电池

[0129] 于此实例, 具有其包括 $\text{LiCoO}_2/\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ 的活性阴极材料的一种棱形的电池设计。此种电池借着如上所述于实例 4 的一个类似程序而作成。针对于此个实例, 阴极混合物包括: 具有针对于 $\text{LiCoO}_2 : \text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ 的重量比 70 : 30 的 94wt. % 的混合阴极、3wt. % 的碳黑、与 3wt. % 的 PVDF。电极浆料覆盖于一 15 微米厚的铝 (Al) 集电器。铝 (Al) 集电器具有尺寸为宽度 56 毫米与长度 1913 毫米。浆料覆盖于铝 (Al) 集电器的二侧。覆盖长度针对于侧 1 与侧 2 而分别为 1913 毫米与 1799 毫米。处理媒介 NMP 借着以摄氏 150 度加热覆盖的电极于数分钟而移除。电极按压以控制 25% 容积的多孔性。二侧式的覆盖于每个层面为相同。单一覆盖层的厚度 50 微米。组成的阴极密度 3.36g/cc。具有宽度 5 毫米、长度 64 毫米、与厚度 0.1 毫米的一个铝 (Al) 接片焊接至未覆盖的铝 (Al) 集电器。

[0130] 93wt. % 的石墨、2wt. % 的碳黑、与 5wt. % 的 PVDF 粘合剂进行搅拌而混合于 NMP。电极浆料覆盖于一 12 微米厚的铜 (Cu) 集电器。铜 (Cu) 集电器具有尺寸为宽度 58 毫米与长度 1940 毫米。浆料覆盖于铜 (Cu) 集电器的二侧。覆盖长度针对于侧 1 与侧 2 而分别为 1903 毫米与 1857 毫米, 而保留 10 毫米的铜 (Cu) 为未覆盖。处理媒介 NMP 借着以摄氏 150 度加热覆盖的电极于数分钟而移除。电极按压以控制 37% 容积的多孔性。二侧式覆盖于每个层面为相同。且, 单一覆盖层的厚度 53 微米。计算的组成的阳极密度 1.35g/cc。具有宽度 5 毫米、长度 64 毫米、与厚度 0.5 毫米的一个镍 (Ni) 接片焊接至未覆盖的铜 (Cu) 集电器。

[0131] 阴极与阳极是由一微多孔的分离件所分离, 该分离件具有厚度 25 微米、宽度 60 毫米与长度 4026 毫米。然后, 其为卷绕于一薄卷。薄卷按压为一棱形的样式。

[0132] 按压的薄卷插入于一矩形的铝 (Al) 壳, 其具有铝 (Al) 厚度为 0.5 毫米。该壳具有高度 64 毫米、宽度 44 毫米、与厚度 17 毫米的一外部尺寸。正接片焊接于顶部的铝 (Al) 盖, 而负接片焊接于铝 (Al) 壳。一铝 (Al) 盖焊接于铝 (Al) 壳。约为 12.3 克 1M $\text{LiPF}_6\text{EC}/\text{EMC}/\text{DMC}$ 电解质溶液于真空而添加至电池。在形成的后, 电池完全密封。

[0133] 此电池具有于 C/5 放电率的一计算的容量 4.5 安培小时 (Ah)。计算的标称电压 3.7 伏特 (V)。总计算的电池重量约为 96 克 (g)。计算的电池能量密度大约为 174 瓦特小时 / 公斤 (Wh/kg) 与 350 瓦特小时 / 公升 (Wh/L)。

[0134] 实例 5B(预示实例) : 具有其包括 $\text{LiCoO}_2/\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4/\text{LiNi}_{0.8}\text{Al}_{0.05}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 的活性阴极材料的一电池

[0135] 于此实例, 具有其包括 $\text{LiCoO}_2/\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4/\text{LiNi}_{0.8}\text{Al}_{0.05}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 的活性阴极材料的一种棱形的电池设计。此种电池借着如上所述于实例 4 的一个类似程序而作成。

[0136] 具有针对 $\text{LiCoO}_2 : \text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4 : \text{LiNi}_{0.8}\text{Al}_{0.05}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 的重量比 10 : 50 : 40 的 94wt. % 的混合阴极、3wt. % 的碳黑、与 3wt. % 的 PVDF 进行搅拌而混合于 NMP。电极浆料覆盖于一 15 微米厚的铝 (Al) 集电器。铝 (Al) 集电器具有尺寸为宽度 56 毫米与长度 1913 毫米。浆料覆盖于铝 (Al) 集电器的二侧。覆盖长度针对于侧 1 与侧 2 而分别为 1913 毫米与 1799 毫米。处理媒介 NMP 借着以摄氏 150 度加热覆盖的电极于数分钟而移除。电极按压以控制 25% 容积的多孔性。二侧式覆盖于每个层面为相同。且, 单一覆盖层的厚度 56 微

米。计算的组成的阴极密度 3.2g/cc。具有宽度 5 毫米、长度 64 毫米、与厚度 0.1 毫米的一个铝 (Al) 接片焊接至未覆盖的铝 (Al) 集电器。

[0137] 93wt. % 的石墨、2wt. % 的碳黑、与 5wt. % 的 PVDF 粘合剂进行搅拌而混合于 NMP。电极浆料覆盖于一 12 微米厚的铜 (Cu) 集电器。铜 (Cu) 集电器具有尺寸为宽度 58 毫米与长度 1940 毫米。浆料覆盖于铜 (Cu) 集电器的二侧。覆盖长度针对于侧 1 与侧 2 而分别为 1903 毫米与 1857 毫米, 而保留 10 毫米的铜 (Cu) 为未覆盖。处理媒介 NMP 借着以摄氏 150 度加热覆盖的电极于数分钟而移除。电极按压以控制 37% 容积的多孔性。二侧式覆盖于每个层面为相同。单一覆盖层的厚度 60 微米。计算的组成的阳极密度 1.35g/cc。具有宽度 5 毫米、长度 64 毫米、与厚度 0.5 毫米的一镍 (Ni) 接片焊接至未覆盖的铜 (Cu) 集电器。

[0138] 阴极与阳极是由一微多孔的分离件所分离, 该分离件具有厚度 25 微米、宽度 60 毫米与长度 4026 毫米。其为卷绕于一薄卷。然后, 薄卷按压为一棱形的样式。

[0139] 按压的薄卷插入于一矩形的铝 (Al) 壳, 其具有铝 (Al) 厚度为 0.5 毫米。该壳具有高度 64 毫米、宽度 44 毫米、与厚度 17 毫米的一外部尺寸。正接片焊接于顶部的铝 (Al) 盖, 而负接片焊接于铝 (Al) 壳。一铝 (Al) 盖焊接于铝 (Al) 壳。约为 12.3 克 1M LiPF₆EC/EMC/DMC 电解质溶液于真空而添加至电池。在形成的后, 电池完全密封。

[0140] 此种电池具有于 C/5 放电率的一计算的容量 5 安培小时 (Ah)。计算的标称电压 3.67 伏特 (V)。总计算的电池重量约为 101 克 (g)。计算的电池能量密度大约为 181 瓦特小时 / 公斤 (Wh/kg) 与 362 瓦特小时 / 公升 (Wh/L)。

[0141] 实例 6 : 电池测试

[0142] 实例 4 的电池循环使用 (即: 充电及放电) 如后所述。

[0143] 该电池以一固定电流 0.7C 而充电至一电压 4.2 伏特且接着为运用一固定电压 4.2 伏特而充电。固定电压充电当电流为达到 44 毫安培而终止。在置放于开路状态为 30 分钟的后, 其为以一固定电流 C/5 而放电。放电当电池电压为达到 2.75 伏特而终止。此等程序重复 3 次。

[0144] 接着, 电池以一固定电流 0.7C 而充电至一电压 4.2 伏特且接着随后为运用一固定电压 4.2 伏特而充电。固定电压充电当电流为达到 44 毫安培而终止。在置放于开路状态为 30 分钟的后, 其为以一固定电流 1C 而放电。放电当该电池电压为达到 2.75 伏特而终止。此等程序连续重复以得到循环寿命资料。

[0145] 针对于速率能力测试, 八个电池如上所述而充电, 且放电运用其范围为自 C/5 至 2C 的值的不同电流速率而实行至 2.75 伏特。

[0146] 作为一个比较实例, 韩国首尔市的 LG 公司 (“LG”) 的一 LG 18650 电与一 SANYO 18650 电池借着上述的程序而测试。电池典型为测试于摄氏 23 度 (室温) 与摄氏 60 度。电池测试的结果显示于图 6 至图 9。如为可见于图 6 至图 9, 本发明的一种电池显示较高的电压 (图 6)、于室温的较佳的循环寿命 (图 7)、于摄氏 60 度的较佳的循环寿命 (图 8)、以及较佳的速率能力 (图 9)。

[0147] 尽管本发明已经特别为关于其较佳实施例而显示及说明, 熟悉此技艺人士将了解的是: 于形式与细节的种种的变化可作成于其而未偏离由随附的权利要求书所涵盖的本发明的范畴。

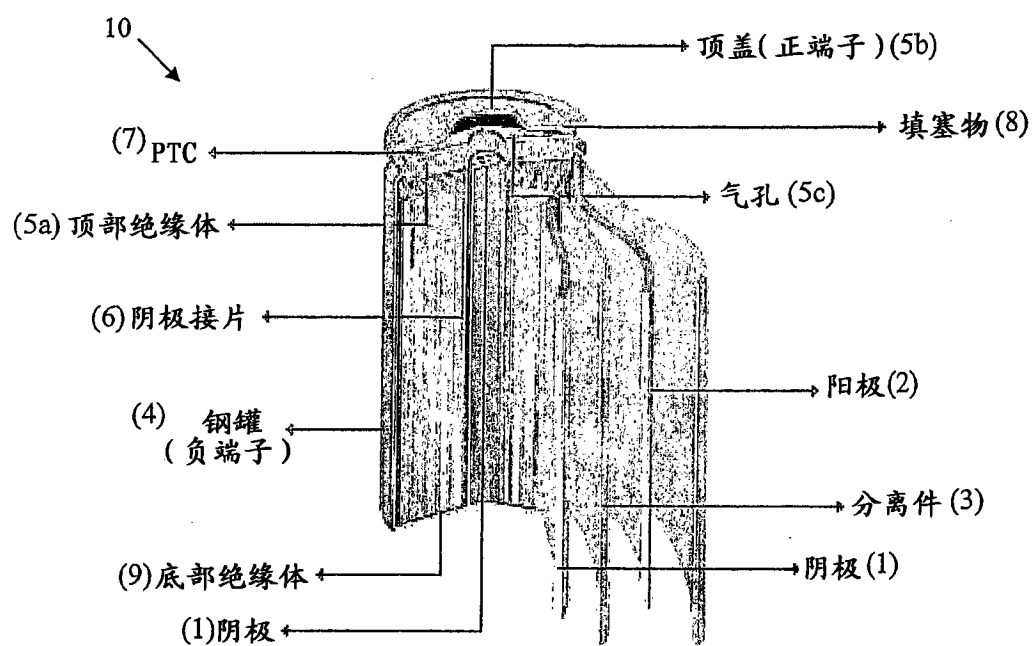


图 1

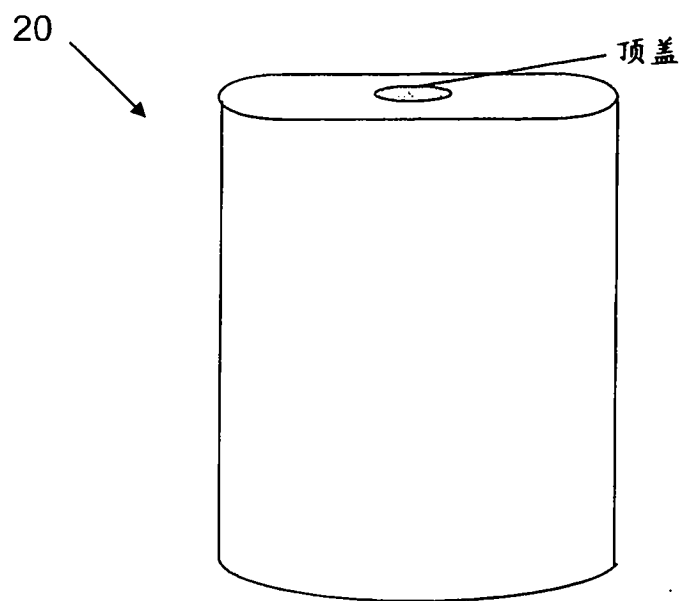


图 2

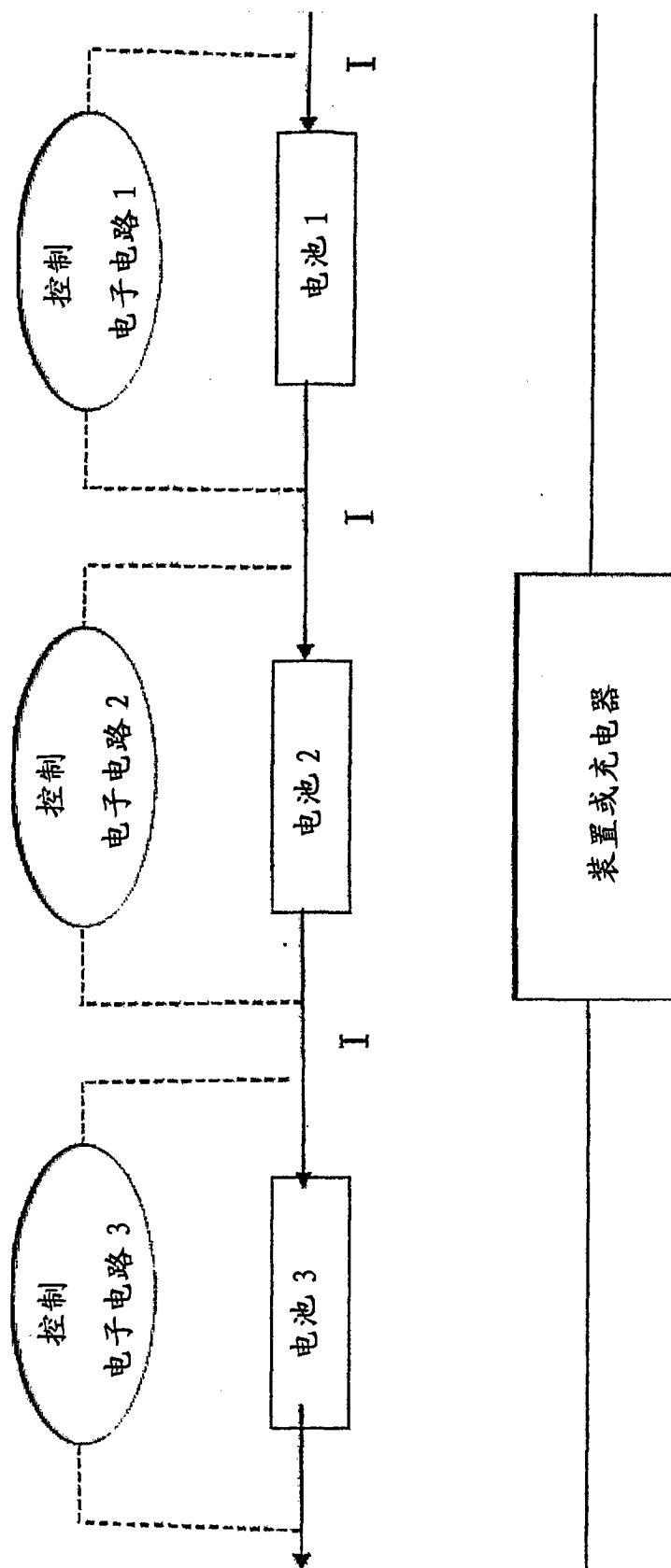


图 3

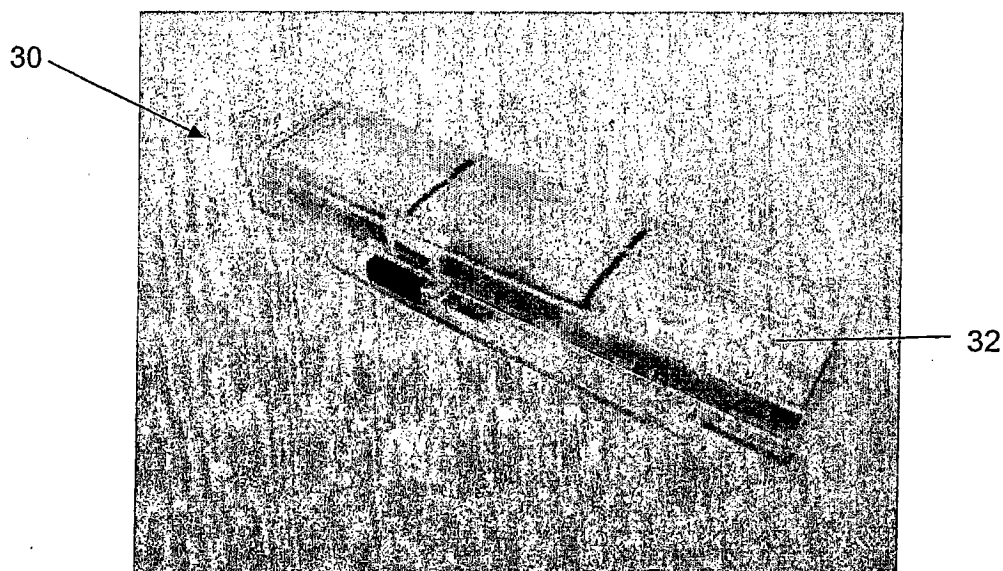
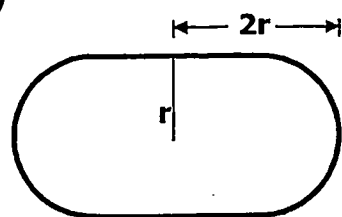


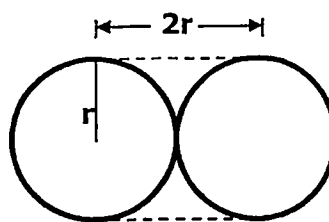
图 4

(a)



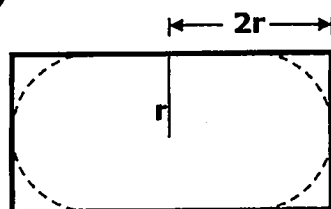
$$\begin{aligned}\text{使用电池空间} &= \pi r^2 + 4r^2 \\ \text{总空间} &= \pi r^2 + 4r^2 \\ \% \text{利用} &= 100.0\%\end{aligned}$$

(b)



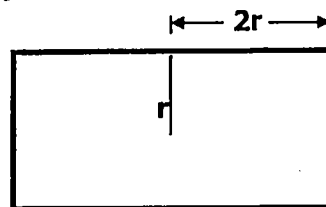
$$\begin{aligned}\text{使用电池空间} &= 2\pi r^2 \\ \text{总空间} &= \pi r^2 + 4r^2 \\ \% \text{利用} &= (2\pi)/(\pi + 4) \\ &= 88.0\%\end{aligned}$$

(c)



$$\begin{aligned}\text{使用电池空间} &= \pi r^2 + 4r^2 \\ \text{总空间} &= 8r^2 \\ \% \text{利用} &= (\pi + 4) / 8 \\ &= 89.3\%\end{aligned}$$

(d)



$$\begin{aligned}\text{使用电池空间} &= 8r^2 \\ \text{总空间} &= 8r^2 \\ \% \text{利用} &= 100.0\%\end{aligned}$$

图 5

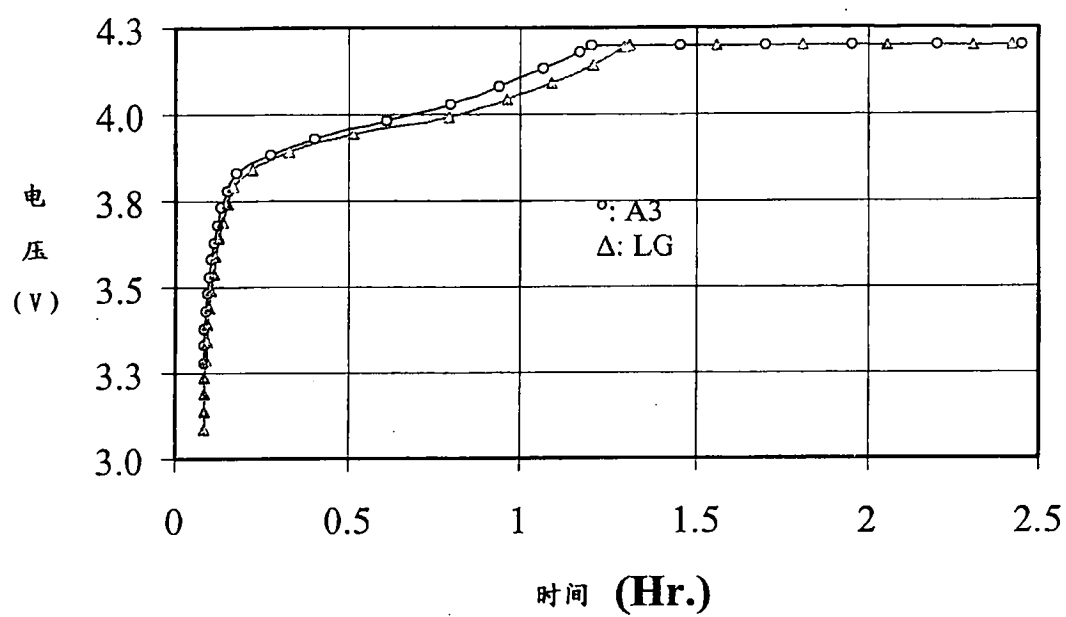


图 6

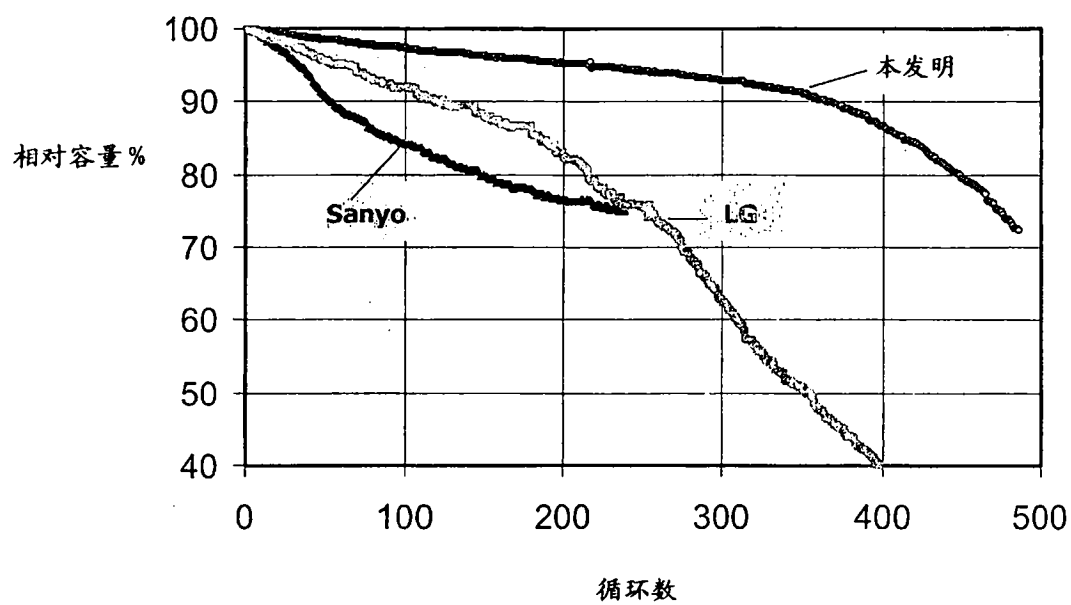


图 7

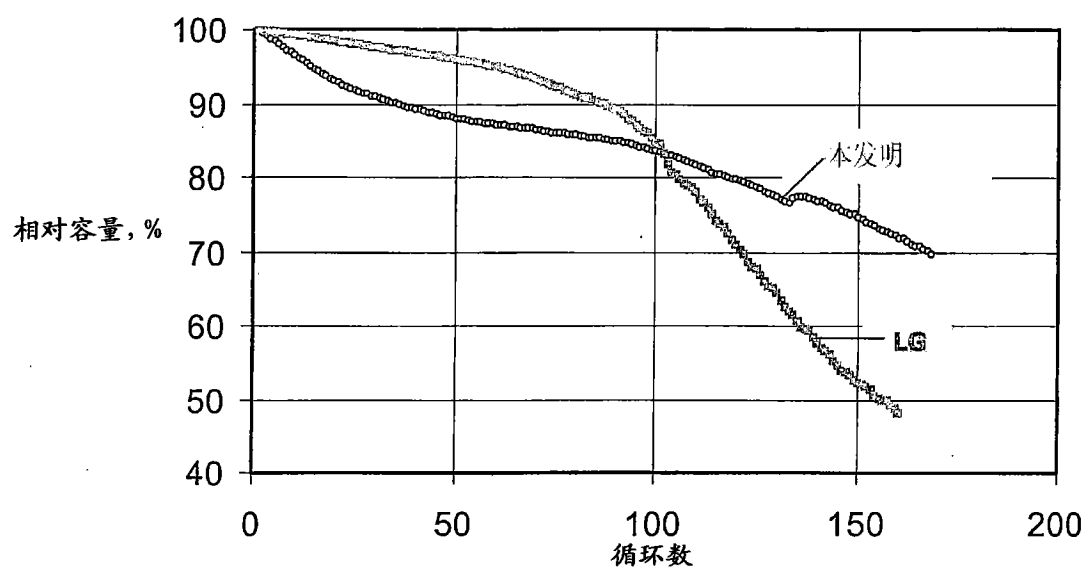


图 8

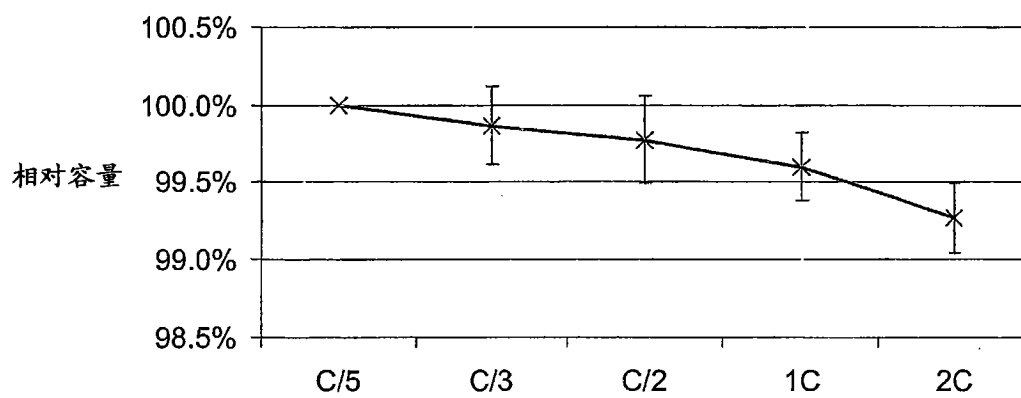


图 9