

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 4/58 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480011666.1

[43] 公开日 2006 年 5 月 31 日

[11] 公开号 CN 1781202A

[22] 申请日 2004.3.31

[21] 申请号 200480011666.1

[30] 优先权

[32] 2003.3.31 [33] JP [31] 093501/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/004639 2004.3.31

[87] 国际公布 WO2004/088777 日 2004.10.14

[85] 进入国家阶段日期 2005.10.31

[71] 申请人 日本电气株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 沼田达志 富冈孝忠

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

代理人 穆德骏 樊卫民

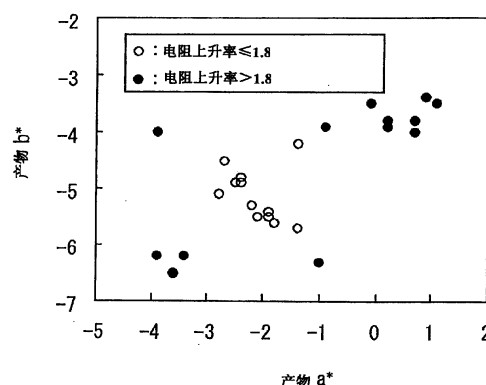
权利要求书 2 页 说明书 29 页 附图 4 页

[54] 发明名称

二次电池用正极活性材料、二次电池、及二次
电池用正极活性材料的制造方法

[57] 摘要

本发明采用了含有具有尖晶石结构的锰酸锂的正极活性材料，其中 $L^* a^* b^*$ 表色系的 a^* 值满足 $-3.2 \leq a^* \leq -1.4$ 的要求。或者 a^* 值满足 $-5.8 \leq a^* \leq -4.2$ 的要求。或者 L^* 值满足 $24 \leq L^* \leq 27$ 的要求。



1. 二次电池用正极活性材料，所述材料具有允许锂的电化学嵌入和脱离的尖晶石结构，并含有其中 $L^*a^*b^*$ 表色系的 a^* 值为 $-3.2 \leq a^* \leq -1.4$ 的锰酸锂。

2. 根据权利要求 1 的二次电池用正极活性材料，其中 $L^*a^*b^*$ 表色系的 b^* 值为 $-5.8 \leq b^* \leq -4.2$ 。

3. 二次电池用正极活性材料，所述材料具有允许锂的电化学嵌入和脱离的尖晶石结构，并含有其中 $L^*a^*b^*$ 表色系的 b^* 值为 $-5.8 \leq b^* \leq -4.2$ 的锰酸锂。

4. 根据权利要求 1-3 任一项的二次电池用正极活性材料，其中 $L^*a^*b^*$ 表色系的 L^* 值为 $24 \leq L^* \leq 27$ 。

5. 二次电池用正极活性材料，所述材料具有允许锂的电化学嵌入和脱离的尖晶石结构，并含有其中 $L^*a^*b^*$ 表色系的 L^* 值为 $24 \leq L^* \leq 27$ 的锰酸锂。

6. 根据权利要求 1-5 任一项的二次电池用正极活性材料，其中所述锰酸锂是下式 (1) 表示的化合物，或具有其中 Mn 或 O 存在的位置的一部分被其他元素置换的结构：



其中 x 满足如下条件： $0.12 \leq x \leq 0.18$ 。

7. 根据权利要求 1-6 任一项的二次电池用正极活性材料，进一步含有下式 (2) 表示的化合物：



其中 M 是选自 Co、Mn 和 Al 的一种或两种或多种材料，并且 y

满足如下条件： $0.1 < y < 0.5$ 。

5 8. 根据权利要求 7 的二次电池用正极活性材料，其中当所述锰酸锂与上式 (2) 表示的化合物的重量比为 $(100-\alpha) : \alpha$ 时，所述 α 为 20~70。

9. 至少含有正极和负极的二次电池，其包含如权利要求 1-7 任一项所述的二次电池用正极活性材料。

10 10. 制造如权利要求 1-8 任一项中所述的二次电池用正极活性材料的方法，其包含：

将 Mn 原料与 Li 原料混合，并对混合物进行一次焙烧和二次焙烧而得到锰酸锂，其中：

15 Mn 原料的 $L^*a^*b^*$ 表色系的 L^* 值为 $22 \leq L^* \leq 26$ ；并且一次焙烧和二次焙烧在 $450^\circ\text{C} \sim 950^\circ\text{C}$ 的温度下进行。

11. 制造如权利要求 1-8 任一项中所述的二次电池用正极活性材料的方法，其包含：

20 将 Mn 原料和 Li 原料混合，并对混合物进行一次焙烧和二次焙烧而得到锰酸锂，其中：

Mn 原料的 $L^*a^*b^*$ 表色系的 a^* 值为 $-1 \leq a^* \leq 2$ ；并且一次焙烧和二次焙烧在 $450^\circ\text{C} \sim 950^\circ\text{C}$ 的温度下进行。

25 12. 制造如权利要求 1-8 任一项中所述的二次电池用正极活性材料的方法，其包含：

将 Mn 原料和 Li 原料混合，并对混合物进行一次焙烧和二次焙烧而得到锰酸锂，其中：

30 Mn 原料的 $L^*a^*b^*$ 表色系的 b^* 值为 $0 \leq b^* \leq 10$ ；并且一次焙烧和二次焙烧在 $450^\circ\text{C} \sim 950^\circ\text{C}$ 的温度下进行，并且二次焙烧在比一次焙烧低的温度下进行。

二次电池用正极活性材料、
二次电池、及二次电池用正极活性材料的制造方法

5

技术领域

本发明涉及二次电池用正极活性材料、二次电池、及二次电池用正极活性材料的制造方法。

10

背景技术

从首次制造出商用产品的锂离子二次电池至今已十多年。从那以后便携式设备已取得快速进展并且这些便携式设备已广泛散播。不用说，锂离子二次电池的诸如高输出和高能量密度的特性对该背景起到极大作用。通常将 LiCoO_2 用作该锂离子二次电池的正极活性材料。
15 LiCoO_2 与金属 Li 反电极相结合可显示出 4V 级的充放电电位，其合成相对较容易，并且可具有约 150-160mAh/g 的容量。因而通过采用 LiCoO_2 ，以该锂电池构成具有高能量密度的电池是较有利的。然而作为 LiCoO_2 的构成元素的 Co 较昂贵。并且鉴于长期可靠性及批量生产的容易性，该电池并非必然地适用于 HEV（混合动力车）应用中所用的大型电池，假定所述 HEV（混合动力车）需长期驱动，如 10-20 年。

20

在 HEV 应用中，对于电池，除需要常规电池所需的高温下出色的充放电循环特性和高温下出色的容量保持性能外，还需抑制特别由循环和贮存引起的电池电阻的上升，并且还需改进其高速率充放电特性。在此情形下，人们试图寻求替代 LiCoO_2 的新型正极材料，寻求的领域为要求具有诸如 HEV 应用所需的高速率特性和长期可靠性并且对低成本有严格要求。

25

对具有层状盐结构的 LiNiO_2 型材料和具有尖晶石结构的 LiMn_2O_4 用作便携式设备应用中的小型电池材料，已作了一系列研究。在这些

30

材料中， LiNiO_2 型材料具有高达 170-200mAh/g 的充放电容量，虽然其工作电压稍低于 LiCoO_2 ，因而其可减少每一容量的成本。然而，为了安全使用 LiNiO_2 型材料，必须添加各种限制，该材料并非必然地能达到被认定为最有前途的下一代正极活性材料的地步。

5

另一方面，以 LiMn_2O_4 为代表并具有立方晶尖晶石结构的含锂复合氧化物，由于其具有 Li 的三维扩散通道的晶体结构因而具有较出色的高速率重放电特性，并且由于 Mn^{4+} 的稳定性其还具有高度的安全性和廉价性。因而预期可将这些含锂复合氧化物用作适于 HEV 应用中的正极活性材料。

10

然而，在高温环境下， LiMn_2O_4 的特性变化比其他层氧化物更显著，因而由于充放电循环和贮存，其容量会随温度增加而恶化。

15

LiMn_2O_4 的充放电循环特性比 LiCoO_2 差的原因，通常认为是由正三价 Mn 离子引起的 Jahn-Teller 应变，或者电解液中 Mn 从锰酸锂晶体洗脱下来。鉴于该情形，人们研究了锂过量组成，特别是 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的制造技术，以及以其他元素特别是以 Cr 替换 Mn 位置的方法（日本专利申请公开号（JP-A）6-187993，5-36412）。

20

上述技术是以氧八面体作为 Mn 离子上的中心，用以确保使锰酸锂中的 Mn 价数平衡基本上接近于+4 价。因而通过采用这些技术，以实验证实了充放电循环特性的改进。然而，该改进并不足以满足电力贮存和用于电动车的电源的要求。

25

除采用以 Li 和其他过渡金属元素进行置换的技术途径之外，还单独研究了以其他材料覆盖 LiMn_2O_4 表面的方法。日本专利 JP-A 号 2002-68745 公开了以 Li-过量型 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 覆盖 Al-置换型 $\text{LiMn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ 表面的技术。

30

然而，覆盖 LiMn_2O_4 表面的技术是为了选择化学、热或电化学稳定材料而采取的措施，因而从全新角度来看，其作用在于通过正极活性材料和电解液之间的界面而防止 Li 出入。为此，这些技术并非必然适于获得高速率放电特性的措施。

5

鉴于该情形，作为接近该主旨所采取的进一步措施，通过在电池或电极中加入其他材料，而不是改进锰酸锂的自身晶体结构及覆盖晶体表面，从而对充放电循环特性或容量保持性能的改进进行了试验（JP-A 号 2001-506052）。假定锰酸锂恶化的原因是电解液中产生的酸以及由酸引起的现象，例如锰酸锂的溶解和电解液和支撑盐的分解，则专利参考文献中所述的技术旨在通过抑制上述现象等，从而有意识地阻止电池特性的恶化。尽管假定在将该方法应用至小型便携式设备的电源情况下，该方法对电池特性的改进具有某些效果，但假定将该方法用于 HEV 应用中时，其对电池内电阻变化的抑制则是不能令人满意的。因而对 HEV 应用中的电池还需要进一步改进。

15

另一方面，当进行电池的质量控制时，有提议采用比色方法（JP-A 号 8-50900）。正极活性材料的颜色特性认为会反映出诸如其结构的特性。然而在 JP-A 号 8-50900 中，色度值仅用于在合格品和次品之间进行区分，并且该方法并非基于通过利用产品设计阶段的产品颜色特性用以改进电池特性的想法。

20

发明内容

如上所述及，HEV 应用中所用的电池要求有特别高速率的充放电特性。因而要求电池具有低电阻，并且经长时期之后其电阻的变化幅度应能减小。由于常规技术中并未就此作研究，因而由长期循环或长期贮存引起的电池电阻上升的幅度往往太大，以致不能满足 HEV 应用中和功率贮存应用中所用电池的要求。

25

本发明即在上述情形下实现，本发明的目的是提供延长二次电池

30

寿命的技术。同样，本发明的另一目的是在高温下贮存二次电池时，提供抑制电阻上升的技术。

为了长期抑制电池电阻的上升，本发明人试验了在二次电池中采用锰酸锂复合氧化物作为正极。本发明的发明人通过专注于电池内电阻变化，对具有立方晶尖晶石结构的锰酸锂进行了试验，所述电池内电阻变化由如下诸多原因引起，从而在对电池贮存固定时间时影响充放电特性。

(a)合成方法的条件（例如原材料的选择，混合方法，焙烧温度，焙烧外形（firing profile）和冷却速率）。

(b)原子组成（例如 Li/Mn 比及以其他元素进行的置换）。

(c)粉末特性（例如粒径、比表面积、晶格常数、X 射线衍射方法中特定峰的半值宽，以及杂质含量）。其结果证实，据称对改进充放电循环特性有效的因素，在单独采用各因素时，其在电池贮存前和贮存后对内电阻变化的抑制并非必然有效。

例如，当 Li/Mn 比增加时，可确定充放电循环特性和容量保持性能几乎有所改进的趋势，尽管充放电容量有所下降。然而，贮存前后内电阻变化并非必然地受到抑制。对于晶格常数、比表面积和以其他元素进行的置换，可作出相同的结论。通过控制晶格常数和比表面积或通过选择其他元素并以所选元素进行置换用以改进充放电特性和容量保持性能，并非必然能抑制电池贮存前后内电阻的变化。

鉴于该情形，本发明的发明人详细研究并重新整理了各实验结果，结果发现由贮存引起的电池内电阻上升受到抑制的锰酸锂具有如下的共同点。

换句话说，已首次澄清，对由贮存引起的电池内电阻上升起抑制作用的锰酸锂，其 $L^*a^*b^*$ 表色系的各参数 L^* ， a^* 和 b^* 均处于后面将有解释的范围内。将具有此特性的锰酸锂用作正极活性材料，使得二

次电池高温贮存时，还可以可靠抑制内电阻上升幅度的增加。

5 通常将其检定作为评价方法，用以通过产品的颜色特性选择。然而，该方法并没有考虑通过研究颜色特性差别的起因而使产品设计反映出该方法的思想。前述 JP-A 号 8-50900 也是严格采用色度值的检查方法。而在本发明中则相反，通过采用用于正极活性材料设计的颜色特性，可稳定得到具有出色特性的正极活性材料。

10 同时，通过常规生产方法，难以得到在本发明中发现的具有预定颜色特性的正极活性材料。在本发明中，在正极活性材料的生产中进一步发现，通过选择和采用具有指定颜色特性的原料，并根据指定焙烧条件对材料进行焙烧，可生产出具有指定颜色特性的正极活性材料。

15 本发明提供了二次电池用正极活性材料，所述材料具有允许锂的电化学嵌入和脱离的尖晶石结构，并含有其中 $L^*a^*b^*$ 表色系的 a^* 值为 $-3.2 \leq a^* \leq -1.4$ 的锰酸锂。

20 本发明提供了二次电池用正极活性材料，所述材料具有允许锂的电化学嵌入和脱离的尖晶石结构，并含有其中 $L^*a^*b^*$ 表色系的 b^* 值为 $-5.8 \leq b^* \leq -4.2$ 的锰酸锂。

25 本发明提供了二次电池用正极活性材料，所述材料具有允许锂的电化学嵌入和脱离的尖晶石结构，并含有其中 $L^*a^*b^*$ 表色系的 L^* 值为 $24 \leq L^* \leq 27$ 的锰酸锂。

30 本说明书中的“锰酸锂”含有其中 Mn 位置和 O 位置被其他元素置换的化合物，置换至该化合物具有与 LiMn_2O_4 相同的尖晶石结构的程度。

本发明中用作显示锰酸锂特性的指标的 $L^*a^*b^*$ 表色系是由 CIE (国际照明委员会) 推荐的色空间, 具有感知上几乎相等的速率, 被称为 CIE 1976 ($L^*a^*b^*$ 色空间)。该表色系可于 JIS Z 8729 中规定。采用锰酸锂作正极活性材料的电池, 若锰酸锂满足至少一项如下要求: $-3.2 \leq a^* \leq -1.4$, $-5.8 \leq b^* \leq -4.2$ 和 $24 \leq L^* \leq 27$, 则在电池于高温贮存之后, 其内电阻上升的抑制比采用具有超出如上范围参数的锰酸锂的电池更明显。优选地应满足如下要求: $-2.8 \leq a^* \leq -1.8$ 及 $-5.6 \leq b^* \leq -4.5$ 。这可更确实地抑制电池电阻的上升。此外, 通过采用满足如下要求的锰酸锂: $-2.8 \leq a^* \leq -1.8$, $-5.6 \leq b^* \leq -4.5$ 和 $24 \leq L^* \leq 27$, 可更大程度地抑制电池的电阻上升。

对于锰酸锂颜色和电池内电阻上升之间的关系, 其确切机制尚不明了。然而, 由于推断颜色是受金属离子和氧之间的距离及表面条件所影响, 因而可认为各参数 L^* , a^* 和 b^* 有效表现了锰酸锂的特性。

在二次电池用正极活性材料的制造方法中, 可将选自电解二氧化锰、 β - MnO_2 、 Mn_2O_3 和 Mn_3O_4 中的一种或两种或多种材料用作上述 Mn 原料, 并将 Li_2CO_3 用作上述 Li 原料。照此作法, 可万无一失地得到 $L^*a^*b^*$ 表色系的各参数值满足任一上述要求的锰酸锂。

在本发明二次电池用正极活性材料中, 上述锰酸锂可以是以下式 (1) 表示的化合物, 或可具有化合物中部分 Mn 或 O 位置被其他元素置换的结构。



在上述通式 (1) 中, x 满足如下条件:

$$0.12 \leq x \leq 0.18. \text{ 这可改进二次电池的充放电特性。}$$

本发明的二次电池用正极活性材料可进一步含有以下式 (2) 表示的化合物。



在上述通式(2)中, M是选自Co、Mn和Al的一种或两种或多种材料, y满足如下条件: $0.1 < y < 0.5$ 。通过该配合组成, 二次电池贮存时电阻的上升可被更大程度地抑制。

5 在本发明的二次电池用正极活性材料中, 当上述锰酸锂对以上述通式(2)表示的化合物的重量比为 $(100-\alpha): \alpha$ 时, 该二次电池用正极活性材料可具有其中 α 为20~70的结构。这可进一步抑制电池贮存时电阻的上升。

10 本发明提供了在至少配备有正极和负极的二次电池中包括上述二次电池用正极活性材料的二次电池。本发明的二次电池在正极活性材料中含有其中 $L^*a^*b^*$ 表色系的各参数 L^* 、 a^* 和 b^* 满足上述任一要求的锰酸锂。为此, 当电池在高温贮存时, 可万无一失地抑制电阻的上升。

15 根据本发明, 提供了所述二次电池用正极活性材料的制造方法, 所述方法包括将Mn原料与Li原料混合及对混合物进行一次焙烧和二次焙烧而得到上述锰酸锂的步骤, 其中上述Mn原料的 $L^*a^*b^*$ 表色系的 L^* 值满足 $22 \leq L^* \leq 26$ 的条件, 并且上述一次焙烧和二次焙烧是在
20 $450^\circ\text{C} \sim 950^\circ\text{C}$ 的温度下进行的。

 根据本发明, 提供了上述二次电池用正极活性材料的制造方法, 所述方法包含将Mn原料和Li原料混合及对混合物进行一次焙烧和二次焙烧而得到上述锰酸锂的步骤, 其中上述Mn原料的 $L^*a^*b^*$ 表色系的
25 a^* 值满足 $-1 \leq a^* \leq 2$ 的条件, 并且上述一次焙烧和二次焙烧是在 $450^\circ\text{C} \sim 950^\circ\text{C}$ 的温度下进行的。

 根据本发明, 提供了上述二次电池用正极活性材料的制造方法, 所述方法包含将Mn原料和Li原料混合及对混合物进行一次焙烧和二次焙烧而得到上述锰酸锂的步骤, 其中上述Mn原料的 $L^*a^*b^*$ 表色系
30 的 b^* 值满足 $0 \leq b^* \leq 1$ 的条件, 并且上述一次焙烧和二次焙烧是在 $450^\circ\text{C} \sim 950^\circ\text{C}$ 的温度下进行的。

的 b^* 值满足 $0 \leq b^* \leq 10$ 的条件, 并且上述一次焙烧和二次焙烧是在 $450^\circ\text{C} \sim 950^\circ\text{C}$ 的温度下进行的, 其中上述二次焙烧在比一次焙烧低的温度下进行。

5 在本发明中, 将具有上述 L^* 、 a^* 和 b^* 的 Mn 原料用于实施预定的焙烧, 由此稳定得到含有锰酸锂的正极活性材料, 所述锰酸锂满足如下至少一项要求: $-3.2 \leq a^* \leq -1.4$, $-5.8 \leq b^* \leq -4.2$ 及 $24 \leq L^* \leq 27$ 。对于正极活性材料含有以上式 (2) 表示的化合物的情况, 所述以式 (2) 表示的化合物可通过用于生产镍酸锂、或通过置换所述镍酸锂的 Ni 位置所得化合物的公知方法而得到。

10

在本发明二次电池用正极活性材料的生产方法中, 上述一次焙烧的实施温度可高于二次焙烧的温度。通过该方法, 可确保生产出各参数 L^* 、 a^* 和 b^* 均满足上述任一要求的锰酸锂。

15

根据如上述及的本发明, 通过采用具有尖晶石结构的锰酸锂作为正极活性材料并控制上述锰酸锂的色度参数值, 可延长二次电池的寿命。同样, 当二次电池高温贮存时, 电阻的上升可被抑制。

20 附图说明

在附图中, 示出有本发明的例述性实施方案, 从所述实施方案可更清楚了解本发明的其他目的、特征和优点。

图 1 是根据实施方案的二次电池的结构示图。

图 2 所示为根据实施例的二次电池中锰酸锂色度值与电池电阻上升之间的关系。

25

图 3 所示为根据实施例的二次电池中锰酸锂色度值与电池电阻上升之间的关系。

图 4 所示为根据实施例的二次电池中锰酸锂色度值与电池电阻上升之间的关系。

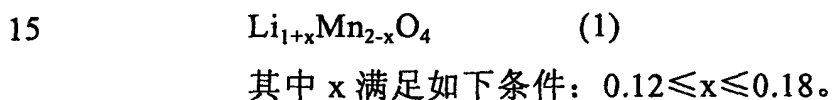
30 图 5 所示为根据实施例的二次电池中锰酸锂色度值与电池电阻上

升之间的关系。

具体实施方式

下文将说明本发明二次电池的优选实施方案。根据该实施方案的
5 电池具有如图 1 中所示的结构。图 1 是根据该实施方案的二次电池负
极集电极沿其集电极厚度方向的示意性放大剖视图。通过将含有正极
活性材料的层 12 置于正极集电极 11 下面而生产出正极。将含有负极
活性材料的层 13 置于负极集电极 14 上面而生产出负极。上述正极和
10 负极通过电解液 15 和电解液 15 内的多孔隔板 16 而彼此相对放置。
多孔隔板 16 布置成与含有负极活性材料的层 13 几乎平行。

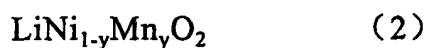
含有正极活性材料的层 12 中所用正极活性材料选自含 Li 复合氧
化物, 该含 Li 复合氧化物对 Li 金属具有 4V 左右的平均放电电位。
特别地, 优选采用以下式 (1) 表示的化合物作为锰酸锂。



同样, 依赖于预期电池的各特性的优先次序, 可选择性地以其他
阳离子置换 Mn 位置, 并且 O 位置可以其他阴离子置换。

20

另外, 除以式 (1) 表示的化合物之外, 优选含有含 Li 的层状氧
化物。所述含 Li 的层状氧化物可以是以下式 (2) 表示的化合物。



其中 M 表示选自 Co、Mn 和 Al 中的一种或两种或多种的材料,
25 y 满足如下条件: $0.1 < y < 0.5$ 。

通过含有以式 (2) 表示的化合物, 可使电池的电阻上升更有效地
被抑制。所述式 (2) 表示的化合物可通过用于生产镍酸锂的公知
方法制备。例如, 可将 Li 原料与 Ni 原料混合并在预定温度对混合物
30 进行焙烧而制得式 (2) 表示的化合物。同样, 通过采用 Ni 位置被置

换的 Ni 原料作为起始材料，可制得 Ni 位置被置换的化合物。

当上述式 (1) 表示的含锂复合氧化物对含 Li 层状氧化物的重量比为 $(100-\alpha)$: α 时，则 α 值可以是例如 20~70。当 α 值为 20 或更大时，电阻上升可被可靠抑制。 α 值优选为 30 或更大。同样，当 α 值为 70 或更小时，可保证得到出色的充放电特性。 α 值更优选为 50 或更小。

对正极活性材料的粒子形状并无特别限制，正极活性材料可具有诸如块形、球形和板形的形状。同样，考虑到正极的膜厚度、正极的电极密度和粘合剂的类型，可适当选择正极活性材料的粒径或比表面积。为了保持高能量密度，优选选择合适的特性，例如粒子形状、粒度分布、平均粒径、比表面积或真密度，从而在作为正极集电极的金属箔被移除的正极部位，正极电极密度为 2.4g/mL 或更高。同样，含有正极活性材料的层的构成为，例如正极活性材料、粘合剂和导电性赋予剂。优选地选择合适的特性，例如粒子形状、粒度分布、平均粒径、比表面积和真密度，从而使正极活性材料的重量比为 80% 或更大。

在该实施方案中，通过采用 $L^*a^*b^*$ 表色系中各色度值满足任一下要求的锰酸锂作为正极活性材料，可适当地抑制由电池的高温贮存引起的电池内电阻上升：

- (i) $-3.2 \leq a^* \leq -1.4$;
- (ii) $-5.8 \leq b^* \leq -4.2$; 及
- (iii) $24 \leq L^* \leq 27$ 。

特别地，采用满足如下要求的锰酸锂，可万无一失地抑制电池内电阻上升： $-2.8 \leq a^* \leq -1.8$ 或 $-5.6 \leq b^* \leq -4.5$ 。另外，采用满足全部如下要求的正极活性材料，可更大程度上万无一失地抑制电池内电阻的上升： $-2.8 \leq a^* \leq -1.8$ ， $-5.6 \leq b^* \leq -4.5$ 且 $24 \leq L^* \leq 27$ 。

下面将说明上式(1)表示的锰酸锂的合成。作为用于合成的起始材料,可采用 Li_2CO_3 、 LiOH 、 Li_2O 、 Li_2SO_4 等作为 Li 源,采用 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 MnOOH 、 MnCO_3 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 等作为 Mn 源。在这些化合物中,从成本和操作容易性及从容易获得具有高充填密度的活性材料的观点出发,优选以 Li_2CO_3 作为 Li 源,特别优选以 MnO_2 、 Mn_2O_3 或 Mn_3O_4 作为 Mn 源。

生产锰酸锂时,通常采用 Li 源和 Mn 源作为起始材料,对这些起始材料称重并彼此混合,从而得到预定的金属组成比。此时,优选将各试剂的粒径制成 $10\mu\text{m}$ 或更小,以避免存在 Mn_2O_3 异相的残留物质。采用诸如球磨、V 型混合器、切刀混合器或振摇器实施混合。根据所选试剂的粒径或硬度,可选择性地选择合适设备。所得混合粉末在 600°C 至 950°C 的温度范围于空气或氧气中焙烧。

然而,采用上述常规方法难以生产出满足上述(i)至(iii)至少之一的正极活性材料。为此,在该实施方案中,只选择色度值处于一定条件范围内的化合物并用作 Mn 源。另外,选择对应于所选原料的焙烧条件,用以实施两步骤的焙烧。通过该方法,可首次得到满足上述(i)至(iii)至少之一的正极活性材料。需要指出,在后面所述的实施例中将通过对比常规生产方法中进行的选择,而更详细地说明制备该实施方案的正极活性材料时对原料和焙烧条件的选择。

通过以此方式选择预定原料和条件所得锰酸锂的比表面积优选设计成 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 或更小,特别优选为 $0.8\text{m}^2/\text{g}$ 或更小。通过该措施,可减少粘合剂的加入量。因而可改进电池的能量密度。

将所得正极活性材料与粘合剂物质和导电性赋予剂混合而制造电极。根据电池的重要特性从通常所用材料选择合适材料作为粘合剂材料,所述重要特性例如速率特性、低温放电特性、脉冲放电特性、能量密度和轻量化程度或小型化程度。例如,可使用诸如聚偏二氟乙烯

(PVDF) 和聚四氟乙烯 (PTFE) 的树脂系结合剂。需要指出优选将 Al 箔用作正极集电极 11。

5 含有负极活性材料的层 13 中所用负极活性材料优选选自可嵌入及脱离出 Li 离子的 Li 金属、Li 合金和碳材料。同样，负极活性材料可以是与 Li 合金化的金属或金属氧化物，或这些金属或金属氧化物与碳材料的复合材料，或过渡金属氮化物。对负极材料的选择，当在要求电池的高电容输出的应用中使用及视高温特性为重要特性时，特别优选采用无定形碳。

10

将所得负极活性材料与粘合剂物质混合而制造电极。负极活性材料与粘合剂材料混合而制得电极。可将用作正极粘合剂的材料作为该粘合剂，也可使用橡胶系粘合剂。可优选采用 Cu 箔作为负极电极集电极 14。

15

用于电解液 15 的溶剂可选自通常用作非质子溶剂的溶剂。例如，环状碳酸酯、链状碳酸酯、脂族羧酸酯、氯化烃、环状醚、链状醚、酮和腈。为了更详细描述，优选选自碳酸亚乙酯 (EC)、碳酸亚丙酯 (PC)、 γ -丁内酯 (GBL) 等的至少一种类型作为高介电溶剂，将选自碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸二甲酯 (DMC)、乙基甲基碳酸酯 (EMC)、酯类等的至少一种类型作为低粘度溶剂，将两种溶剂混合而制得用作溶剂的混合溶液。对此类混合溶液，优选为诸如 EC/DEC、PC/DMC、PC/EMD 或 PC/EC/DEC 的混合溶剂。同样，当溶剂纯度较低且水含量较高时，优选提高朝向高电位侧具有更宽电位窗类型的溶剂的混合比。另外，为了消耗水、改进抗氧化性和改进安全度的目的，可加入少量添加剂。

20

25

30

可采用选自 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2\text{N}$ 等中的一种或多种类型作为电解液 15 中的支撑盐。特别地，优选含 LiPF_6 的体系。

采用 LiPF_6 时可提高锂盐的电导率，这就进一步改进了二次电池的循环特性。电解液 15 中支撑盐的浓度设定为，例如 0.8M 至 1.5M，优选为 0.9M 至 1.2M。

5 尽管对多孔隔离板 16 的材料并无特别限制，但可采用织布、玻璃织物和多孔合成树脂膜等。例如，可采用包括聚烯烃和氟树脂的多孔膜类型，所述聚烯烃例如聚丙烯和聚乙烯。鉴于这些膜为薄膜，并且面积大、膜强度和膜电阻较高，因而优选采用。

10 对于图 1 的二次电池，在干空气或惰性气体氛围中，将负极和正极通过多孔隔离板 16 层叠，或将层叠物卷起后将所得层叠片贮存于电池罐或外包装体（未示出）中，所述外包装体例如包括合成树脂与金属箔的层叠片的柔性膜，将包装产品以电解液 15 进行浸渍，之后密封所述层叠外包装体。

15 同样，对本实施方案的二次电池的形状并无限制。然而可采用诸如角形、纸片形、层压片形、圆桶形、硬币形和层压片外包装形。对外包装材料无特别限制，根据电池形状可选择其他构成部件和这些材料。

20 该实施方案中所得正极活性材料和二次电池可特别地用于 HEV 应用中。同样，具有此类出色特性的二次电池并不仅限于波及至负载均衡和后备体系领域，而是使得开发出高性能的汽车电源，因而可极大地有助于清洁型能源社会。

25 由此基于实施方案描述了本发明，这些实施方案是例述性的，本领域技术人员显然能理解可对各构成要素和各处理过程的组合作许多修正，这些修正均处于本发明范围之内。

30 如下将通过实施例更详细说明本发明，但所述实施例并未旨在限

制本发明。

实施例

($\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的合成)

5 在该实施方案中，将 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 用作锰酸锂并以如下方式合成。

10 将 Li 原料和 Mn 原料彼此以预定的 Li/Mn 比混合。在流动干空气氛围中，于 650℃至 900℃范围的预定温度处对混合粉末实施一次焙烧，然后在流动干空气氛围中于 450℃至 900℃的温度范围对其再次实施二次焙烧。

15 然后，通过空气分级器将所得 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 粒子中粒径为 $1\mu\text{m}$ 或更小的微粒除去。此时所得 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 具有的粉末特性使其比表面积为 0.6-0.9 m^2/g ，真密度为 3.98-4.13 g/ml 。

($L^*a^*b^*$ 表色系的参数测量方法)

20 将 Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.制造的小型白度计 NW-1 用于测量 $L^*a^*b^*$ 表色系 (JIS Z 8729) 中各值，并将硼硅酸盐玻璃和光分散材料的混合物的烧结产物用作校正的标准白色板。将样本置于 10mm ϕ 玻璃比色槽内，在垂直照明-45° 四周受光条件下测量九次，九次数值的平均值即是各样本的 L^* 、 a^* 和 b^* 。这与采用 ΔL^* 、 Δa^* 和 Δb^* 作为标准白色板或硫酸钡粉末成型品的相对值，从而对数据进行整理的方法基本相同。

25 (电池的生产)

30 采用如下表 1-5 中的原料合成得到锰酸锂。在表 1-5 中，“电池 ID”指代所生产电池样本的 ID。同样，“原料 ID”指代 Mn 原料的 ID，而各 Mn 原料的 L^* 、 a^* 和 b^* 分别以“原料 L^* ”、“原料 a^* ”和“原料 b^* ”表示。这些值采用上面的方法测量。同样，在后面说明的表 1 和 2 及表 6 和 7 中，“EMD”指代电解二氧化锰。同样，在所有电池

ID 的样本中，均将 Li_2CO_3 用作正极活性材料的 Li 原料。

5 所得锰酸锂的 L^* 、 a^* 和 b^* 通过前述方法进行测量。测量结果示于表 6-10 中。在表 6-10 中，“产品 L^* ”、“产品 a^* ”和“产品 b^* ”分别指代各锰酸锂的 L^* 、 a^* 和 b^* 。然后，将作为正极活性材料的上述锰酸锂用于制造 18650 圆筒电池。首先，将正极活性材料与导电性赋予剂进行干式混合，然后将混合物均匀分散于 N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）中，所述 NMP 中溶解有作为粘合剂的 PVDF 用于制备浆料。将平均粒径 $5\mu\text{m}$ 的石墨用作导电性赋予剂。在将浆料施用至厚度 $25\mu\text{m}$ 的铝金属箔之后，将 NMP 蒸发从而形成正极片。按如下设定正极中的固体含量比：正极活性材料:导电性赋予剂:PVDF=80:10:10（重量%）。

15 另一方面，按如下方式制备负极片：将硬碳与 PVDF 按硬碳：PVDF=90：10（重量%）的比混合，将所得混合物分散于 NMP 中，然后施用至厚度 $20\mu\text{m}$ 的铜箔。

20 将按上述方法制备的用于正极和负极的电极片卷绕穿过厚度 $25\mu\text{m}$ 的聚乙烯多孔隔离板，从而制得圆筒电池。

采用 1M LiPF_6 作为支撑盐制备电解液，将碳酸亚乙酯（EC）和碳酸二乙酯（DEC）的混合溶液用作溶剂。按如下设定混合比：EC:DEC=30:70（体积%）。

25 同样，还采用除含上述锰酸锂外还含有 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的正极用来制造 18650 圆筒电池。此时，若将正极中的锰酸锂和 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的总量设定为 100，则将 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的含量设定为与表 1-5 中“待混合的 Ni 量”相同。同样，按如下设定 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 与其他材料的混合比：（锰酸锂+ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ）:导电性赋予剂:PVDF=80:10:10。除正极外的其他部分，如负极和电解液的结构与上述电池的对应结构相

30

同。

(评价)

- 5 对采用表 1-5 中所示条件生产的正极活性材料制得的二次电池，于初始阶段及电池贮存之后测量额定电容量和内电阻。

(A)额定电容量的测量

- 10 首先将试生产后的各电池于 700mA 电流下充电至 4.2V，然后在恒定电压充电 2 小时。随后，将电池于 100mA 恒定电流放电，直至电压降至 3.0V，将此时所得电容量定义为各电池的额定电容量。此后，于 700mA 下将电池充电直至电压升至 4.2V 用于老化，使电池在 25℃ 静置一星期。然后在 100mA 电流下实施放电直至电压降至 3.0V。

(B) 初始内部直流电阻的确定

- 15 将上述处理 (A) 之后的各电池于 700mA 恒定电流下充电，直至电压升至 4.2V，电压达到 4.2V 之后，将电池于恒定电压处充电 2 小时。将充电后电池于 160-90mA 电流 (对各电池相当于 0.2C) 下放电至预定的放电深度 (Depth of Discharge, DOD)，然后当电池以 1C 速率放电 10 秒时测其电压。使电池静置 10 分钟，然后以 1C 速率电
- 20 流充电 10 秒，结束时测定电压。在另外 10 分钟的静置阶段后，以 3C 放电 10 秒，结束时测定电压。再次地，在另外 10 分钟的静置阶段后，以 3C 放电 10 秒，结束时测定电压。随后，以 10 分钟为静置间隔，以 5C 至 7C 的充放电速率重复类似测量，从而得到 V-I 曲线，其斜率定义为初始内部直流电阻。

25

(C) 贮存后内部直流电阻的确定

- 将通过上述方法测量过内部直流电阻的各电池，在各电池相当于 0.2C 的电流下调节至 50%DOD 状态，然后于 55℃ 贮存于恒温槽中 4 星期。此后，以与测量初始内部直流相同的方法测定 V-I 曲线。曲线
- 30 斜率定义为贮存后的内部直流电阻。

(结果)

表 6-10 示出了各正极活性材料的色度值及采用各正极活性材料生产出的电池的电阻上升率, 所述正极活性材料通过将具有表 1-5 中所述原料 ID 的 Mn 原料在表中所示焙烧条件下焙烧而得, 在表 6-10 中;

电池的电阻上升率= (贮存后的内部直流电阻) / (初始内部直流电阻) 。

图 2-5 示出了表 6-10 中对各测量值 a^* 、 b^* 和 L^* 与电池的电阻上升率之间的关系进行整理所得的图。在图 2-5 中, 电阻上升率为 1.8 或更小的电池由空心圆指示, 而电阻上升率为 1.8 或更大的电池则由实心圆指示。

结果发现, 如图 2-4 中所示, 当电池在 55℃贮存 4 星期时, 通过采用满足如下要求的锰酸锂: $-3.2 \leq a^* \leq -1.4$ 特别是 $-2.8 \leq a^* \leq -1.8$ 作为正极活性材料, 可抑制以空心圆表示的电池电阻上升。结果发现, 当锰酸锂满足如下要求: $5.8 \leq b^* \leq -4.2$ 特别是 $-5.6 \leq b^* \leq -4.5$ 时, 电池电阻的上升也可被抑制。结果发现, 当锰酸锂满足如下要求 $24 \leq L^* \leq 27$ 时, 电池电阻的上升也可被抑制。

同样, 对 a^* 、 b^* 和 L^* 任意之一满足上述要求的电池, 特别地, 以图 2-5 中空心圆指示的电池对应于头字符为 A、C 或 E 的电池 ID。另一方面, 具有头字符 B 或 D 的电池 ID 则不满足所有要求, 其电池的电阻上升率会增加。

对于头字符为 A、C 或 E 的电池 ID 的情况, 对用于正极活性材料的 Mn 原料进行选择, 从而使其色度值具有表 1-5 中所示值。同样, 对于焙烧温度, 一次焙烧的实施温度要高于二次焙烧的温度, 还要根据 Mn 原料来选择焙烧温度。

特别地，从表 1-10 中结果选择满足如下要求的化合物作为 Mn 原料。

(I) $22 \leq L^* \leq 26$

5 (II) $-1 \leq a^* \leq 2$

(III) $0 \leq b^* \leq 10$

选择任一上述要求，并合适选择焙烧条件，从而得到满足任一如下要求的锰酸锂： $-3.2 \leq a^* \leq -1.4$ ， $5.8 \leq b^* \leq -4.2$ 或 $24 \leq L^* \leq 27$ 。

10 通过上述方式选择原料并设计合成条件，可得到抑制电池电阻上升的正极活性材料。

即使在与满足如下要求： $-3.2 \leq a^* \leq -1.4$ ， $5.8 \leq b^* \leq -4.2$ 或 $24 \leq L^* \leq 27$ 的电池 ID 情况相同的条件下合成锰酸锂，所述条件包括 Mn 原料、百分比组成、一次焙烧温度和二次焙烧温度，在指定情况中 a^* 未必会满足 $-3.2 \leq a^* \leq -1.4$ 的要求，从而未发现对电池内电阻上升的抑制。上述指定情况对应于采用不同焙烧炉的情况，特别地是干空气流速与炉子体积之比不同，以及温度上升率或温度下降速率不同的情况。因而发现如下事实：锰酸锂合成之后，其 a^* 、 b^* 或 L^* 各自降至特定范围内比诸如原料、组成和焙烧温度的单个参数降至特定范围内更为重要。

15

20

将满足如下要求 $-3.2 \leq a^* \leq -1.4$ ， $5.8 \leq b^* \leq -4.2$ 或 $24 \leq L^* \leq 27$ 的锰酸锂与 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 混合，所得产物用作正极活性材料，则可进一步降低电池贮存后的电阻上升率。这对应于表 1-10 中具有头字符为 C 或 E 的电池 ID 情况。

25

即使将 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 与未满足全部如下要求 $-3.2 \leq a^* \leq -1.4$ ， $5.8 \leq b^* \leq -4.2$ 或 $24 \leq L^* \leq 27$ 的锰酸锂混合，则电池贮存之后能证实对电阻上升率没有抑制作用。该结果可从具有头字符 D 的电池 ID 结果来

30

理解。因而发现，只有当锰酸锂具有任一上述色度值时才可得到对电阻上升率的抑制作用，并且加入 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 才可促进该效果。

5 还发现，当锰酸锂满足如下要求 $-3.2 \leq a^* \leq -1.4$ ， $5.8 \leq b^* \leq -4.2$ 或 $24 \leq L^* \leq 27$ 时，将其与 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 混合，所得产物用作正极活性材料，则通过将正极活性材料中 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的重量比控制在 20%~70%，可有效抑制电池的电阻上升率。还发现，当上述比特别地为 20%至 50%时，可更有效地抑制电阻的上升。

10 尽管该现象的详细机制尚未明了，但据推断，例如当 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 重量比相对较小时， $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的碱度对锰酸锂起有效恶化作用，而当 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的重量比占优势时， $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的碱度会减少电解液的作用。

15 还证实，以 LiNiO_2 ， $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ ， $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ， $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.18}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ 或 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 代替作为满足如下要求的锰酸锂： $-3.2 \leq a^* \leq -1.4$ ， $5.8 \leq b^* \leq -4.2$ 或 $24 \leq L^* \leq 27$ 的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 制备正极时，则证实同样可抑制电阻上升率。

20 上述实施例中还证实，焙烧之后锰酸锂的各色度参数几乎等于电池制造好之后即刻拆除电池取出的锰酸锂的各色度参数。

表 1

电池 ID	原料 ID	Mn 原料	原料 L*	原料 a*	原料 b*	$\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 中的 x	一次焙烧温 度 (°C)	二次焙烧温 度 (°C)	待混合的 Ni 量
A-2	a-2	EMD(以氨水 中和)	23.7	0.1	1.4	0.14	840	600	0
A-3	a-3	EMD(以氨水 中和)	23.7	-0.3	1.4	0.16	900	550	0
A-11	a-11	EMD(以氨水 中和)	23.7	-0.2	1.4	0.14	840	600	0
B-3	b-3	EMD(以氨水 中和)	18.2	0.2	1.7	0.12	700	900	0
B-9	b-9	EMD(以氨水 中和)	18.1	0.4	1.3	0.12	780	900	0
B-10	b-10	EMD(以氨水 中和)	18.0	1.2	1.4	0.14	780	780	0
C-2	a-2	EMD(以氨水 中和)	23.7	0.1	1.4	0.14	840	600	20
C-3	a-3	EMD(以氨水 中和)	23.7	-0.3	1.4	0.16	900	550	20
D-3	b-3	EMD(以氨水 中和)	18.3	-0.3	1.5	0.12	700	900	20

表 2

电池 ID	原料 ID	Mn 原料	原料 L*	原料 a*	原料 b*	$\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 中的 x	一次焙烧温 度 (°C)	二次焙烧温 度 (°C)	待混合的 Ni 量
A-12	a-12	EMD(以苏 打中和)	23.8	-0.8	1.5	0.14	820	630	0
B-4	b-4	EMD(以苏 打中和)	18.1	0.2	1.4	0.14	650	650	0
B-11	b-11	EMD(以苏 打中和)	18.0	0.8	0.7	0.14	750	450	0
D-4	b-4	EMD(以苏 打中和)	18.1	0.2	1.4	0.14	650	650	20

表 3

电池 ID	原料 ID	Mn 原料	原料 L*	原料 a*	原料 b*	$\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 中的 x	一次焙烧温度 (°C)	二次焙烧温度 (°C)	待混合的 Ni 量
A-4	a-4	$\beta\text{-MnO}_2$	23.1	1.3	1.3	0.12	840	600	0
A-5	a-5	$\beta\text{-MnO}_2$	23.0	0.5	1.5	0.14	870	600	0
A-13	a-13	$\beta\text{-MnO}_2$	22.9	0.9	1.4	0.16	750	500	0
B-5	b-5	$\beta\text{-MnO}_2$	27.6	5.7	11.8	0.10	870	600	0
B-12	b-12	$\beta\text{-MnO}_2$	27.5	5.6	12.0	0.14	600	900	0
B-13	b-13	$\beta\text{-MnO}_2$	27.6	5.8	11.9	0.16	600	870	0
C-4	a-4	$\beta\text{-MnO}_2$	23.1	1.3	1.3	0.12	840	600	20
D-5	b-5	$\beta\text{-MnO}_2$	27.6	5.7	11.8	0.10	870	600	20
E-2	a-4	$\beta\text{-MnO}_2$	23.1	1.3	1.3	0.12	840	600	30
E-3	a-4	$\beta\text{-MnO}_2$	23.1	1.3	1.3	0.12	840	600	40
E-4	a-4	$\beta\text{-MnO}_2$	23.1	1.3	1.3	0.12	840	600	50
E-5	a-4	$\beta\text{-MnO}_2$	23.1	1.3	1.3	0.12	840	600	60
E-6	a-4	$\beta\text{-MnO}_2$	23.1	1.3	1.3	0.12	840	600	70
E-7	a-4	$\beta\text{-MnO}_2$	23.1	1.3	1.3	0.12	840	600	80
E-8	a-4	$\beta\text{-MnO}_2$	23.1	1.3	1.3	0.12	840	600	90

表 4

电池 ID	原料 ID	Mn 原料	原料 L*	原料 a*	原料 b*	$\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 中的 x	一次焙烧温度 (°C)	二次焙烧温度 (°C)	待混合的 Ni 量
A-6	a-6	Mn_2O_3	22.5	0.8	1.7	0.16	750	500	0
A-7	a-7	Mn_2O_3	22.4	1.9	1.2	0.18	750	500	0
A-15	a-15	Mn_2O_3	22.4	1.5	1.3	0.18	780	780	0
B-7	b-7	Mn_2O_3	37.0	11.0	22.3	0.18	700	550	0
B-14	b-14	Mn_2O_3	37.2	10.9	22.2	0.16	550	650	0
B-15	b-15	Mn_2O_3	37.1	11.0	22.4	0.18	400	600	0
C-6	a-6	Mn_2O_3	22.5	0.8	1.7	0.16	750	550	20
C-7	a-7	Mn_2O_3	22.4	1.9	1.2	0.18	750	500	20
D-7	b-7	Mn_2O_3	37.0	11.0	22.3	0.18	700	550	20

表 5

电池 ID	原料 ID	Mn 原料	原料 L*	原料 a*	原料 b*	$\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 中的 x	一次焙烧温度 (°C)	二次焙烧温度 (°C)	待混合的 Ni 量
A-8	a-8	Mn_3O_4	25.3	17.3	6.1	0.18	820	500	0
B-8	b-8	Mn_3O_4	25.7	17.6	6.9	0.20	700	450	0
A-16	a-16	Mn_3O_4	25.4	17.4	5.9	0.18	780	480	0
B-16	b-16	Mn_3O_4	25.4	17.5	6.4	0.18	450	500	0
C-8	a-8	Mn_3O_4	25.3	17.3	6.1	0.18	820	500	20
D-8	b-8	Mn_3O_4	25.7	17.6	6.9	0.20	700	450	20

表 6

电池 ID	原料 ID	待混合的 Ni 量	晶格常数 (Å)	产品 L*	产品 a*	产品 b*	电池的电阻上 升率
A-2	a-2	0	8.2034	24	-2.4	-4.8	1.62
A-3	a-3	0	8.1941	26	-1.9	-5.5	1.64
A-11	a-11	0	8.2002	24	-2.1	-5.5	1.59
B-3	b-3	0	8.2178	20	-3.9	-6.2	2.08
B-9	b-9	0	8.2179	21	-3.4	-6.2	2.28
B-10	b-10	0	8.2150	18	0.7	-4.0	2.11
C-2	a-2	20	8.2034	24	-2.4	-4.8	1.34
C-3	a-3	20	8.1941	26	-1.9	-5.5	1.31
D-3	b-3	20	8.2178	20	-3.9	-6.2	2.09

表 7

电池 ID	原料 ID	待混合的 Ni 量	晶格常数 (Å)	产品 L*	产品 a*	产品 b*	电池的电阻上升率
A-12	a-12	0	8.2011	27	-1.9	-5.4	1.61
B-4	b-4	0	8.2101	20	-0.9	-3.9	1.98
B-11	b-11	0	8.2177	21	0.2	-3.9	2.00
D-4	b-4	20	8.2101	20	-0.9	-3.9	1.97

表 8

电池 ID	原料 ID	待混合的 Ni 量	晶格常数 (Å)	产品 L*	产品 a*	产品 b*	电池的电阻上升率
A-4	a-4	0	8.2066	24	-2.8	-5.1	1.61
A-5	a-5	0	8.1998	20	-1.4	-5.7	1.72
A-13	a-13	0	8.1935	21	-1.4	-4.2	1.76
B-5	b-5	0	8.2242	21	-3.9	-4.0	2.21
B-12	b-12	0	8.2149	21	-3.6	-6.5	2.34
B-13	b-13	0	8.2081	20	-1.0	-6.3	2.22
C-4	a-4	20	8.2066	24	-2.8	-5.1	1.29
D-5	b-5	20	8.2242	21	-3.9	-4.0	2.20
E-2	a-4	30	8.2066	24	-2.8	-5.1	1.27
E-3	a-4	40	8.2066	24	-2.8	-5.1	1.21
E-4	a-4	50	8.2066	24	-2.8	-5.1	1.22
E-5	a-4	60	8.2066	24	-2.8	-5.1	1.33
E-6	a-4	70	8.2066	24	-2.8	-5.1	1.48
E-7	a-4	80	8.2066	24	-2.8	-5.1	1.65
E-8	a-4	90	8.2066	24	-2.8	-5.1	1.72

表 9

电池 ID	原料 ID	待混合的 Ni 量	晶格常数 (Å)	产品 L*	产品 a*	产品 b*	电池的电阻上 升率
A-6	a-6	0	8.1954	27	-2.5	-4.9	1.63
A-7	a-7	0	8.1878	25	-2.2	-5.3	1.59
A-15	a-15	0	8.1889	26	-2.4	-4.9	1.61
B-7	b-7	0	8.1951	19	0.7	-3.8	1.97
B-14	b-14	0	8.2096	21	0.2	-3.8	1.98
B-15	b-15	0	8.2004	18	-0.1	-3.5	1.99
C-6	a-6	20	8.1954	27	-2.5	-4.9	1.31
C-7	a-7	20	8.1878	25	-2.2	-5.3	1.28
D-7	b-7	20	8.1951	19	0.7	-3.8	1.99

表 10

电池 ID	原料 ID	待混合的 Ni 量	晶格常数 (Å)	产品 L*	产品 a*	产品 b*	电池的电阻上升率
A-8	a-8	0	8.1891	26	-1.8	-5.6	1.62
B-8	b-8	0	8.1897	21	1.1	-3.5	2.11
A-16	a-16	0	8.19	26	-2.7	-4.5	1.6
B-16	b-16	0	8.1985	20	0.9	-3.4	2.17
C-8	a-8	20	8.1891	26	-1.8	-5.6	1.3
D-8	b-8	20	8.1897	21	1.1	-3.5	2.08

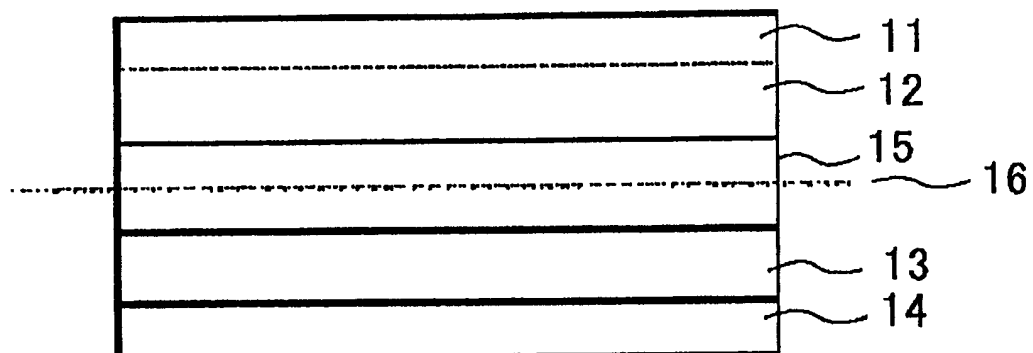


图1

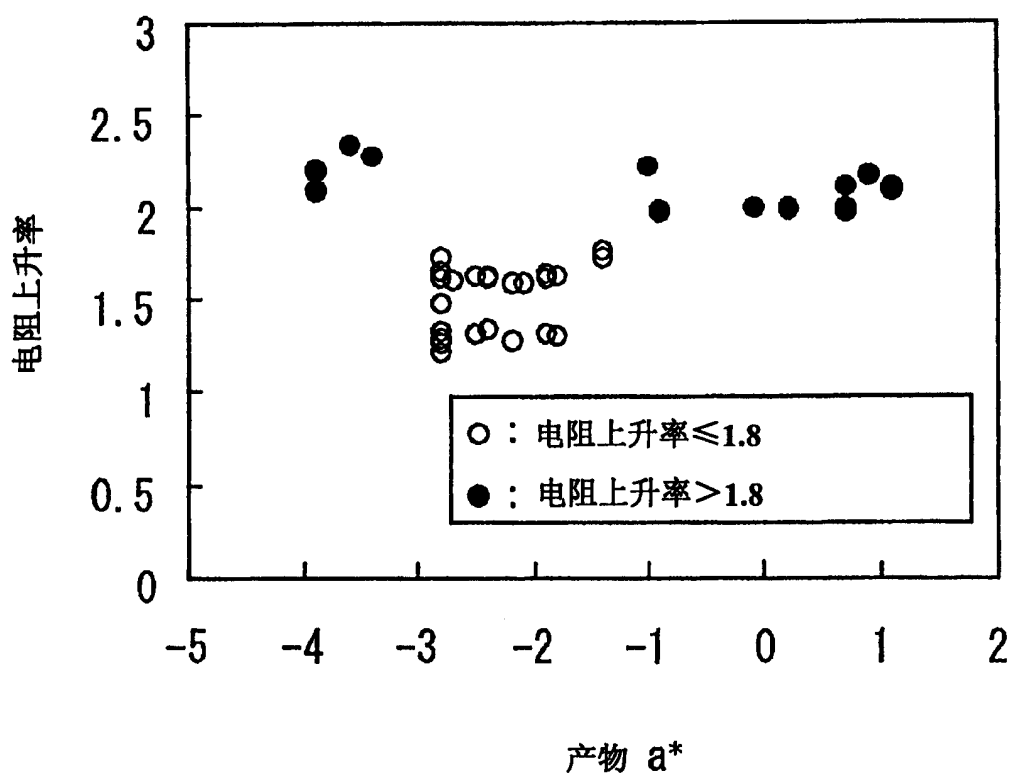


图2

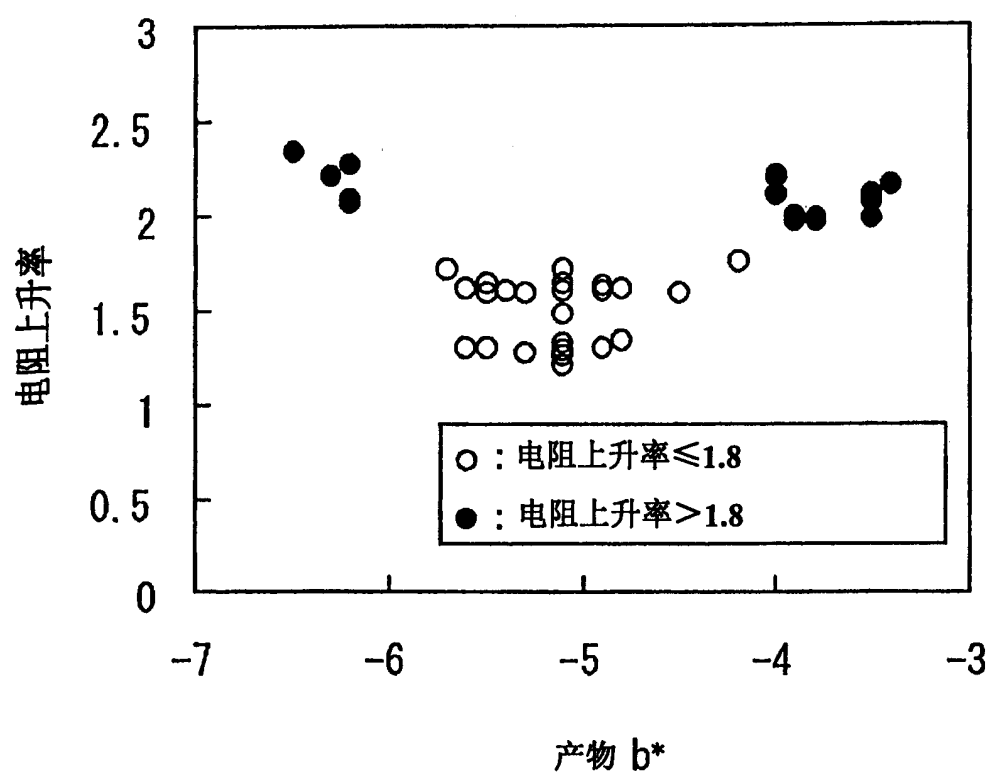


图3

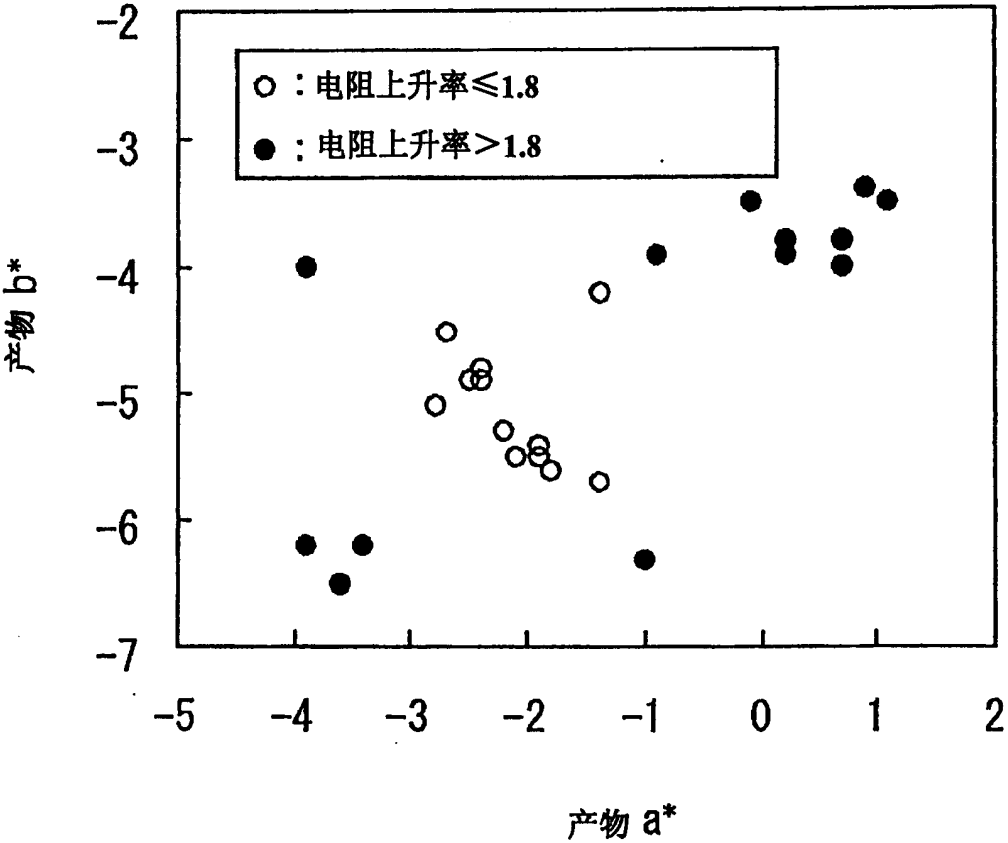


图4

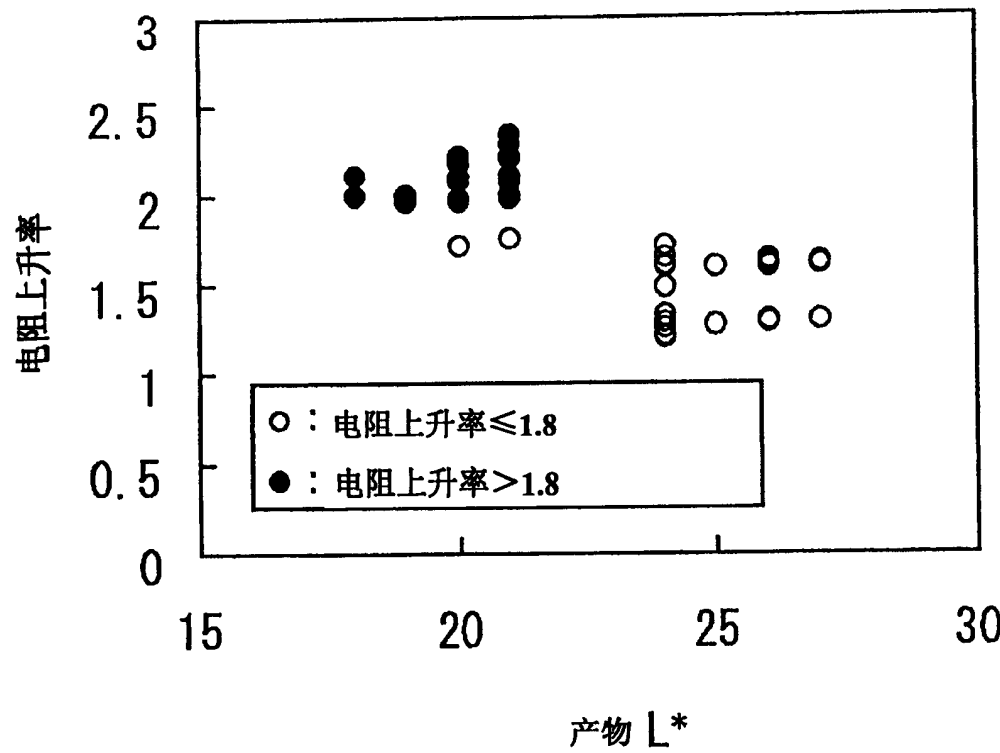


图5