

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 4/48

H01M 10/40



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98109850.9

[45] 授权公告日 2003 年 11 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1129197C

[22] 申请日 1998.4.24 [21] 申请号 98109850.9

[30] 优先权

[32] 1997.4.25 [33] JP [31] 109783/1997

[71] 专利权人 索尼株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 山本佳克 加藤尚之 高岸宏直

[56] 参考文献

US4567031A 1986.01.28 C01D15/00

US4668595A 1987.05.26 H01M10/40

US5211933A 1993.05.18 C01G37/14

审查员 罗 宁

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 任宗华

权利要求书 1 页 说明书 17 页 附图 1 页

[54] 发明名称 制造阴极活性物质和非水电解质二
次电池的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种制备阴极活性物质方法和一种
制备含有该阴极活性物质和具有大容量、良好的在
高环境温度下的循环特性以及大负载下的令人满意的
放电特性的非水电解质二次电池的方法。将钴
盐、锂盐和氢氧化铝彼此混合，再将所制得的混合
物焙烧，结果得到以 $\text{Li}_x \text{Co}_{(1-y)} \text{Al}_y \text{O}_2$ (其中 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 和 $0.01 \leq y < 0.10$) 表示的阴极活性物质。

1. 一种制备阴极活性物质的方法，包括步骤：

将钴盐、锂盐和氢氧化铝彼此混合；以及焙烧所制得混合物以使所获得的锂复合氧化物每种都以 $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Al}_y\text{O}_2$ 方式表示，其中 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 和 $0.01 \leq y < 0.10$.

2. 根据权利要求 1 制备阴极活性物质的方法，其中氢氧化铝的粒径不大于 $10\mu\text{m}$.

3. 根据权利要求 1 制备阴极活性物质的方法，其中锂复合氧化物的粒径是 $1\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$.

4. 一种非水电解质二次电池，包括：

含有以通式， $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Al}_y\text{O}_2$ 表示的锂复合氧化物作为活性物质的阴极，其中 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 和 $0.01 \leq y < 0.10$ ；所述阴极由钴盐、锂盐和氢氧化铝形成；

由锂能够掺入其中，且所掺入的锂可以从中脱除的非石墨化炭素物构成的阳极；以及

非水电解质，

其特征在于：将经过在 60°C 的 200 次循环后所达到的放电容量除以初始容量的比率是 80 % 或更高。

5. 根据权利要求 4 的非水电解质二次电池，其中锂复合氧化物的粒径是 $1\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$.

制造阴极活性物质和非水 电解质二次电池的方法

技术领域

本发明涉及一种制备用于非水电解质二次电池阴极活性物质的方法，还涉及到一种非水电解质二次电池。

背景技术

近年来，许多重大进展已改进了电子器件的性能、降低了各种器件的尺寸以实现轻便化。对适合前述电子器件的高能密度电池的需求日益增长。在上述情况下，锂离子二次电池已商业化，该种电池含有 LiCoO_2 作为阴极材料、炭材料作为阴极材料，其中阳极可掺杂锂或去除锂。目前锂离子二次电池已经广泛地用于各种便携式电子产品中，如摄像机、录相机组合装置、手提电话和笔记本电脑。

目前，对 LiCoO_2 的改进意在进一步改善锂离子二次电池的特性。

在日本专利公开号 4-253162 中公开了一种能达到优异的循环特性，使充放电完全的新发明。此发明是这样构成的，用至少一种选自 Pb、Bi 和 B 的元素取代部分 LiCoO_2 所获得的材料作阴极活性材料。根据上述文献，将碳酸锂、碳酸钴和二氧化铅或氧化铋或氧化硼在球磨机中粉碎以混合，接着将混合物在空气中焙烧。这样制得所需的阴极活性物质。在日本专利公开号 4-24831, 7-176302 和 7-176303 中，公开了采用 AxMyNzO_2 表达的复合氧化物（式中 A 至少是一种选自碱金属的元素，M 是过渡金属，N 至少是一种选自 Al、In 和 Sn 的元素，且 X、Y 和 Z 满足 $0.05 \leq X \leq 1.10$, $0.85 \leq Y \leq 1.00$ 及 $0.001 \leq Z \leq 0.10$ 。）作为上述发明的具体实例，公开了 $\text{Li}_{1.03}\text{Co}_{0.95}\text{Sn}_{0.042}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.95}\text{In}_{0.04}\text{O}_2$ 和 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.96}\text{In}_{0.04}\text{O}_2$ 。在上述文献中，将碳酸锂、氧化钴、氧化锡或氧化铟或氧化铝混合，接着在空气中焙烧此混合物。这样制得所需的阴极活性物质。

然而，锂离子二次电池被广泛用于电子设备中，这些电子设备要在各种环境温度下使用，从低温到高温，还有那些在室温下使用的电子设备。尤其是，具有高速中央处理元件的笔记本式个人电脑会遭遇逐渐升高的内

部温度。因为所装配的锂离子二次电池是在高环境温度下长期使用，因此对锂离子二次电池需要在高环境温度下的令人满意的性能。

然而，发现这样一个事实：含有锂钴氧化物作为阴极活性物质的普通锂离子二次电池，如果彻底进行充放电，则能够具有良好的循环特性。并且，锂离子二次电池如果是在高环境温度下使用或贮存的话，则其容量降低。

另外，上述的含有各种元素的锂钴氧化物遇到这样问题：另一种元素通常不易取代钴形成固态溶液，而同时保持层状结构。如果起始原料和起始原料混合物的状态不适合的话，则活性材料的性能会过度恶化。

发明内容

因此，本发明的一个目的是提供一种制备阴极活性物质和含有这种阴极活性物质的非水电解质二次电池的方法，该电池具有大电容量，即使此非水电解质二次电池是在高环境温度下使用和储存，也不会使容量变劣，并且在大负载下也具有优良特性。

为达到上述目的，本发明的一个方面，是提供一种制备阴极活性物质的方法，包括下面步骤：将钴盐、锂盐和氢氧化铝相互混合；再焙烧所制得的混合物，这样制得锂复合氧化物，每种都可用 $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Al}_y\text{O}_2$ （其中， $0.05 \leq X \leq 1.10$ 和 $0.01 \leq Y < 0.10$ ）表示。

本发明具有这样结构：以通式 $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Al}_y\text{O}_2$ （式中， $0.05 \leq X \leq 1.10$ 和 $0.01 \leq Y < 0.10$ ）表示的阴极活性物质是从作为铝源的氢氧化铝制备的。因此，此种阴极活性材料晶体与采用氧化铝作为铝源方式所制备的阴极活性材料相比，其稳定性得到提高。并且，即使在高环境温度下仍能保持大容量，又能实现良好的负载电阻。

结果，含有上述阴极活性材料的非水电解质二次电池具有大容量，能够在高环境温度下不会产生容量降低，且具有良好的负载电阻。

本发明的另一个方面是提供一种非水电解质二次电池，包括：一阴极，它含有以通式 $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Al}_y\text{O}_2$ （式中， $0.05 \leq X \leq 1.10$ 和 $0.01 \leq Y < 0.10$ ）表示的复合氧化物作为活性材料；一阳极，它由非石墨化炭材料构成，其中可掺杂锂，及所掺杂锂可从中脱除；和非水电解质，其中将该电池在 60°C 下经过 200 次循环后的放电容量除以初始容量所获得的比值达 80% 或更高。

本发明的其它目的、特征和优点从下面结合附图对优选实施方案的详

细描述就可清楚理解。

附图说明

图 1 是图示说明根据本发明的柱状电池结构的横截面图。

具体实施方式

现在叙述本发明的具体技术方案。

本发明制备阴极活性材料的方法包括步骤：将钴盐、锂盐和氢氧化铝互相混合，再焙烧所制得的混合物，这样制得锂复合氧化物，每种复合物以 $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Al}_y\text{O}_2$ (式中， $0.05 \leq X \leq 1.10$ 和 $0.01 \leq Y < 0.10$) 表示。

LiCoO_2 是以具有六方晶系的晶体结构形式存在。如果铝没有形成固态溶液，则此晶体在锂离子二次电池已经充电的状态下是不稳定的，也就是说，其中所掺杂的锂已经从阴极活性材料中脱除的状态。因此，如果上述状态是重复进行（如果充电和放电循环重复），或者如果热应力在充电状态施加给 LiCoO_2 ，则晶体结构会畸变（当锂离子二次电池在高环境温度下贮存时）。结果，锂离子不能够正常地掺杂和脱除。因此，不能够维持阴极活性物质的性能。

另一方面，对于其中的铝形成固态溶液的锂复合氧化物 ($\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Al}_y\text{O}_2$)，当掺杂和脱除操作是在高环境温度和在室温下进行时，仍能保持阴极活性物质所需的性能。这一现象的原因是基于当充电操作进行时，由于铝形成固体溶液，六方晶体结构是稳定的。并且，这种稳定的晶体结构即使在高环境温度下仍维持不变。

含有锂的氧化铝 (LiAlO_2) 晶体结构包括三种类型的晶体结构。在这三种类型中， $\alpha\text{-LiAlO}_2$ 具有类似于 LiCoO_2 的晶体结构。因此，较佳情况是以这种方式完成制备过程： Al(OH)_3 ($\alpha\text{-LiAlO}_2$ 能够容易地由此制备) 用于制备过程。当 $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Al}_y\text{O}_2$ 是由 Al(OH)_3 制备时，与采用 Al_2O_3 所制备的氧化铝相比较，其晶体结构稳定性能够进一步改善。

如上所述，本发明是按这种方式安排的，即氢氧化铝用作铝源。因此，锂复合氧化物晶体在高环境温度下的稳定性得以改善。因此，如此构成的非水电解质二次电池，即锂复合氧化物用作阴极活性物质，而锂用作阳极活性物质（其中允许锂掺杂和脱除），甚至在高环境温度下能够维持大容量。并且能够获得满意的负载电阻。

应注意到在 $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Al}_y\text{O}_2$ 中 Al 的 Y 比例是 $0.01 \leq Y < 0.10$ 。如果

Al 的 Y 比例低于 0.01，则改善高环境温度下的容量保持性的效果不令人满意。如果该比例不低于 0.1，则电池容量出现不希望的降低。

下面叙述具体焙烧条件。较佳的是氢氧化铝的颗粒尺寸为 $10\mu\text{m}$ 或更小。如果颗粒尺寸大于 $10\mu\text{m}$ ，则晶体稳定性变差。因此，容量保持率下降。出现这种情况的原因说明如下。因为制备阴极活性物质的反应是固态反应，如果使用大颗粒尺寸的氢氧化铝，则不容易制备均质的 $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Al}_y\text{O}_2$ 。钴盐、锂盐和氢氧化铝混合物的焙烧优选温度范围是 $700\text{ }^\circ\text{C} \sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$ 。如果焙烧温度高于 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ，则锂复合氧化物会出现不希望的分解。

采用氢氧化铝作为铝源制造且以 $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Al}_y\text{O}_2$ （式中， $0.05 \leq x \leq 1.10$ 和 $0.01 \leq y < 0.10$ ）表示的锂复合氧化物是一种即使在高环境温度下也具有良好的晶体稳定性和在晶体中不会产生显著的变质的阴极活性物质。

因为其中的铝形成固体溶液的锂复合氧化物具有低电子导电性，如果活性物质的颗粒尺寸过大，则电子导电性变差，所以负载电阻变差。结果，在锂复合氧化物大负载一侧的放电容量过度降低。因此，优选的阴极活性物质的颗粒尺寸，即所制得的锂复合氧化物颗粒尺寸是 $1\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 。

本发明是这样构成：上述锂复合氧化物用作阴极活性材料，且使用能与阴极活性材料相结合的合适的阳极活性材料来制造电池，这样实现大容量。并且，当施加大负载时，能够实现优异的放电特性。

本发明的阳极活性材料不受特别限制。要求阳极活性材料允许锂金属或锂能够掺杂或脱除。阳极活性材料可以是锂和铝、铅、钢或类似元素的锂合金，也可以是允许锂掺杂和脱除的炭材料，或者聚合物，例如多块或聚吡咯。

形成阳极的炭材料不受特别限制。炭材料可以是能够热分解的炭、焦炭（沥青焦、针状焦、石油焦或诸如此类）、石墨、玻璃态炭、焙烧的有机聚合化合物（一种通过在适宜温度下经焙烧酚醛树脂、呋喃树脂或类似物所获的材料）、炭纤维、活性炭或类似物。

具体地讲，优选使用的是非石墨化炭，因为每单位重量具有大充放电性能和良好的循环特性。需使用具有这样结构的碳素物，晶面（002）间距是 0.370nm 或更大，真实密度低于 1.70g/cm^3 和在温度不低于 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 的

差热分析中不存在热生成峰。

具有上述特征的材料可以采用炭化有机材料（例如通过焙烧方法）所获得的碳素物为例具体说明。该炭化过程是采用起始原料来完成的，以呋喃树脂作为起始原料的例子，它是由糠醇或糠醛的均聚物或共聚物。所要使用的聚合物特别优选的是糠醛和苯酚的结合体、糠醇和二羟甲基脲的结合体、糠醇、糠醇和甲醛的结合体、糠醇和糠醛的结合体，以及糠醛和酮的结合体。

作为这种方法的另一种替换方法，所要使用的碳素物可以这样制备：将含氧官能团引入到具有氢/碳原子比例为 0.6~0.8 的石油沥青中以形成所谓的氧交联，这样制得含氧量为 10wt%~20wt% 的前体，再焙烧该前体。

另一种可以采用的碳素物是这样制备的：当呋喃树脂或石油沥青被炭化时，将一种含磷化合物或含硼化合物加入其中，这样增大了相对锂量的掺杂量。

为了将混合物填充到阳极时能够达到满意性能，此石墨材料必须具有 $2.10\text{g}/\text{cm}^3$ 或更高的真实密度，更为优选的是真实密度是 $2.18\text{g}/\text{cm}^3$ 或更高。为了达到上述真实密度，由 X-射线分析检测到的晶面间的间距必须既不短于 0.335nm 又不长于 0.34nm ，更为优选的是既不短于 0.335nm 也不长于 0.337nm 。在 C-晶轴方向的晶体厚度优选是不小于 16.0nm ，更优选是不小于 24.0nm 。

上述材料可以用于阳极。因此，可以制造这样的非水电解质二次电池，其中以氢氧化铝作为铝源的锂复合氧化物用作该阴极活性材料，允许锂掺杂或去除的非石墨化材料作为阳极。如此制备的非水电解质二次电池可达到 80% 的比值，该数值是将在 60°C 下经过 200 次循环后的放电容量除以初始容量所得到。

充放电循环的一个周期是在这样的条件下完成的：充电电压是 4.20V ，充电电流是 1A ，充电操作在 2.5 小时内完成，而放电操作是在放电电流为 250mA 和终止电压为 2.50V 条件下完成。初始容量是在第二次循环时测得的放电容量。

本发明的非水电解质二次电池是这样构成：使用氢氧化铝作为铝源的锂复合氧化物作为阴极活性物质。由此，阴极活性物质的晶体结构即使在

高环境温度下仍能保持。结果，能够达到良好的循环特性和大负载放电特性。

如上所述阴极活性物质的颗粒尺寸的优选是 $1\mu\text{m}$ 到 $50\mu\text{m}$ 。如果阴极活性物质的颗粒尺寸太大，则电子导电性变差。在这种情况下，负载电阻变差，引起在大负载一侧的放电容量降低。

构成上述非水电解质二次电池的其他元件，如，非水电解质、隔膜等等可以是下列成分。

非水电解质是通过将作为电解质的锂盐溶解在有机溶剂中制得。有机溶剂无特别限制。有机溶剂可以是碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、1,2-二甲氧基乙烷、 γ -丁内酯、二乙醚、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二恶烷、四氢噻吩砜、乙腈、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、甲基乙基碳酸酯、甲基丙基碳酸酯或它们的混合物。

尽管对隔膜并没有特别限制，它可以是由机织织物、无纺织物、由合成树脂构成的微孔膜或类似物。特别优选的是使用由合成树脂构成的微孔膜。较佳的是使用由聚烯烃构成的微孔膜这是因为所形成的膜能够达到规定要求的厚度、强度和电阻。具体地讲，由聚乙烯或聚丙烯或由这两种材料构成的微孔膜可以采用。

电极集电器的形状不受特别限制。此集电极可以形成箔形状或网格形状，如网栅形状或多孔金属网形状。较佳的阴极集电极是由铝、不锈钢或镍构成。阴极集电极的厚度是 $10\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$ 。较佳的阳极集电极由铜、不锈钢或镍构成。阳极集电极的厚度是 $5\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 。

为了获得安全保护型的非水电解质二次电池，最好是安装安全阀或诸如此类物，当由于异常条件（如过充电情况）所致的电池内压升高时，则安全阀起作用以中断电流的流动。

本发明的实施例将在下面进行描述。

实施例 1

按上述方式制备如图1所示结构的阴极1。

将具有平均颗粒直径为 $5\mu\text{m}$ 的碳酸锂、氧化钴和氢氧化铝以摩尔比 $\text{Li}/\text{Co}/\text{Al}=1.01/0.97/0.03$ 在球磨机中混合。然后，将所制得的混合物在空气中于 600°C 下暂时焙烧1小时，接着将此混合物在 900°C 下焙烧10小时。

这样制得阴极活性物质。将此阴极活性物质粉碎和粒度分级，以便制得平均粒径为 $5.1\mu\text{m}$ 的阴极活性物质。此平均颗粒尺寸是采用衍射颗粒大小分布测量装置（LA-500,由 Horiba 制造）测量。“平均颗粒尺寸”是体积平均颗粒尺寸的中值。

接着，将 91wt% 所制得的阴极活性材料、6wt% 的作为导电材料的石墨和 3wt% 的聚偏氟乙烯进行混合以制备用于阴极的混合物。此混合物分散在 N-甲基-2-吡咯烷酮中以制得用于阴极的浆液。将此阴极浆液涂覆到铝箔上，由此铝箔形成阴极的集电极 10。再干燥浆液，接着将铝箔压制和成型，这样制造出阴极 1。

然后，按上述方法制备阳极 2。

将石油沥青用作起始原料。每个都含氧的官能团以 10% ~ 20% 的量引入到石油沥青中（氧交联）。然后，在 1000 °C 的惰性气体中焙烧该材料，这样制得阳极活性材料。制得的该阳极活性材料是具有接近玻璃态炭材料结构的非石墨化炭材料。接着，将 90wt% 的碳素体和 10%wt% 的聚偏氟乙烯混合，这样制得用于阳极的混合物。再将此混合物分散在 N-甲基-2-吡咯烷酮中，制得用于阳极的混合物浆料。将用于阳极的混合物浆料涂覆到铜箔两面上，由此铜箔形成阳极的集电极 11。接着干燥浆料，再将铜箔压制和成型，这样制造出长条状阳极 2。

将如此制造的阴极 1 和阳极 2 依顺序堆集、再围绕厚度为 $25\mu\text{m}$ 的微孔聚丙烯膜形式的隔膜 3 缠绕多次，这样制得螺旋形电极。应提醒的是此螺旋形电极是以这样的方式设计的，使阳极 2 的宽度和长度大于阴极 1 的宽度和长度。

将如此制造的螺旋状电极放在铁质电池壳 5 内，再将绝缘板 4 布置在此螺旋状电极的上端和下端表面上。为汇集在阴极 1 和阳极 2 中的电流，将一根铝引线从阴极 1 的集电极 10 引出，目的是焊接到通过 PTC 装置 9 与电池盖 7 相接通的安全阀装置 8 上。一根镍引线 13 从阳极 2 的集电极 11 引出以焊接到电池壳 5 上。然后，将由 1 摩尔的 LiPF_6 溶解在 50vol% 碳酸丙烯酯和 50vol% 碳酸二乙酯的混合溶剂中所组成的电解质注入电池壳 5 中。接着，电池盖 7 和电池壳 5 通过涂覆沥青的密封垫 6 填隙，以将电池盖 7 密封。结果，制得具有如图 1 所示结构的、直径 18mm 和高度 65mm

的圆柱状电池。

实施例 2

将具有平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 的碳酸锂、氧化钴和氢氧化铝以摩尔比 $\text{Li}/\text{Co}/\text{Al}=1.01/0.98/0.02$ 在球磨机中彼此混合。接着，将制得的混和物暂时在 600°C 的空气中焙烧 1 小时，然后在 900°C 下再焙烧 10 小时。这样制得阴极活性物质。将如此制得的阴极活性物质粉碎并混合，结果获得具有粒径为 $4.8\mu\text{m}$ 的阴极活性物质。

采用上述制得的阴极活性物质，按照类似实施例 1 的方法制造圆柱状电池。

实施例 3

将具有平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 的碳酸锂、氧化钴和氢氧化铝以摩尔比 $\text{Li}/\text{Co}/\text{Al}=1.01/0.99/0.01$ 在球磨机中彼此混合。接着，将制得的混和物暂时在 600°C 的空气中焙烧 1 小时，然后在 900°C 下再焙烧 10 小时。这样制得阴极活性物质。将如此制得的阴极活性物质粉碎并混合，结果获得具有粒径为 $4.7\mu\text{m}$ 的阴极活性物质。采用上述制得的阴极活性物质，按照类似实施例 1 的方法制造圆柱状电池。

实施例 4

将具有平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 的碳酸锂、氧化钴和氢氧化铝以摩尔比 $\text{Li}/\text{Co}/\text{Al}=1.01/0.93/0.07$ 在球磨机中彼此混合。接着，将制得的混和物暂时在 600°C 的空气中焙烧 1 小时，然后在 900°C 下再焙烧 10 小时。这样制得阴极活性物质。将如此制得的阴极活性物质粉碎并混合，结果获得具有粒径为 $5.0\mu\text{m}$ 的阴极活性物质。采用上述制得的阴极活性物质，按照类似实施例 1 的方法制造圆柱状电池。

实施例 5

将具有平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 的碳酸锂、氧化钴和氢氧化铝以摩尔比 $\text{Li}/\text{Co}/\text{Al}=1.01/0.90/0.10$ 在球磨机中彼此混合。接着，将制得的混和物暂时在 600°C 的空气中焙烧 1 小时，然后在 900°C 下再焙烧 10 小时。这样制得阴极活性物质。将如此制得的阴极活性物质粉碎并混合，结果获得具有粒径为 $4.6\mu\text{m}$ 的阴极活性物质。采用上述制得的阴极活性物质，按照类似实施例 1 的方法制造圆柱状电池。

比较例 1

将碳酸锂和氧化钴以摩尔比 $\text{Li}/\text{Co}=1.01/1.00$ 在球磨机中彼此混合。接着，将制得的混和物暂时在 600°C 的空气中焙烧 1 小时，然后在 900°C 下再焙烧 10 小时。这样制得阴极活性物质。将如此制得的阴极活性物质粉碎并混合，结果获得具有粒径为 $4.9\mu\text{m}$ 的阴极活性物质。采用上述制得的阴极活性物质，按照类似实施例 1 的方法制造圆柱状电池。

比较例 2

将具有平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 的碳酸锂、氧化钴和氢氧化铝以摩尔比 $\text{Li}/\text{Co}/\text{Al}=1.01/0.995/0.005$ 在球磨机中彼此混合。接着，将制得的混和物暂时在 600°C 的空气中焙烧 1 小时，然后在 900°C 下再焙烧 10 小时。这样制得阴极活性物质。将如此制得的阴极活性物质粉碎并混合，结果获得具有粒径为 $4.8\mu\text{m}$ 的阴极活性物质。采用上述制得的阴极活性物质，按照类似实施例 1 的方法制造圆柱状电池。

比较例 3

将具有平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 的碳酸锂、氧化钴和氢氧化铝以摩尔比 $\text{Li}/\text{Co}/\text{Al}=1.01/0.88/0.12$ 在球磨机中彼此混合。接着，将制得的混和物暂时在 600°C 的空气中焙烧 1 小时，然后在 900°C 下再焙烧 10 小时。这样制得阴极活性物质。将如此制得的阴极活性物质粉碎并混合，结果获得具有粒径为 $4.9\mu\text{m}$ 的阴极活性物质。采用上述制得的阴极活性物质，按照类似实施例 1 的方法制造圆柱状电池。

比较例 4

将具有平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 的碳酸锂、氧化钴和氢氧化铝以摩尔比 $\text{Li}/\text{Co}/\text{Al}=1.01/0.97/0.03$ 在球磨机中彼此混合。接着，将制得的混和物暂时在 600°C 的空气中焙烧 1 小时，然后在 900°C 下再焙烧 10 小时。这样制得阴极活性物质。将如此制得的阴极活性物质粉碎并混合，结果获得具有粒径为 $4.8\mu\text{m}$ 的阴极活性物质。采用上述制得的阴极活性物质，按照类似实施例 1 的方法制造圆柱状电池。

对每种按照实施例和比较例所制得的圆柱状电池测量其在高环境温度下的初始容量和容量保持率。并且测量进行大负载放电时的放电能力。

初始容量是指两次充放电循环中的第二次循环时达到的容量，它是以

这种方式完成的：在充电电压为 4.20V 和充电电流为 1A 的条件下使充电过程进行 2.5 小时。接着，放电进程在放电电流为 250mA 和终止电压为 2.50V 条件下进行。容量保持率在下面描述。将已测量过初始容量的电池在 60 °C 下经过 200 次充放电循环，以测量放电容量。将在第 200 次循环的放电容量除以初始容量，则算得容量保持率。

在大负载下的放电容量于下面说明。将已测量过初始容量的电池在充电电压为 4.20V 和充电电流为 1A 的条件下充电 2.5 小时。接着，在放电电流为 1.5A 和终止电压为 2.50V 的条件下完成放电过程。然后测量放电容量。

实施例和比较例的结果例子表 1 中。

表 1

	Co/Al (摩尔比)	Al 源		活性物质的 平均粒径 (μm)
		类型	粒径 (μm)	
实施例 1	0.97/0.03	氢氧化铝	5	5.1
实施例 2	0.98/0.02	氢氧化铝	5	4.8
实施例 3	0.99/0.01	氢氧化铝	5	4.7
实施例 4	0.93/0.07	氢氧化铝	5	5.0
实施例 5	0.90/0.10	氢氧化铝	5	4.6
比较例 1	1.00/0	—	—	4.9
比较例 2	0.995/0.005	氢氧化铝	5	4.8
比较例 3	0.88/0.12	氢氧化铝	5	4.9
比较例 4	0.97/0.03	氢氧化铝	5	4.8

	初始容量 mAh	在高温循环期间 的容量保持率%	1.5A-放电容 量 mAh	1.5A-放电容量/ 初始容量%
实施例 1	1365	87	1203	88
实施例 2	1375	85	1207	88
实施例 3	1371	84	1201	88
实施例 4	1350	87	1187	88
实施例 5	1333	87	1176	88
比较例 1	1367	69	1213	89
比较例 2	1364	75	1207	89
比较例 3	1298	88	1131	87
比较例 4	1349	77	1180	88

从表 1 中所给出的数据可见，按照实施例 1 通过采用氢氧化铝制得的圆柱状电池与按照比较例 1 通过采用锂复合氧化物（铝在其中并没有形成固态溶液）制得的圆柱状电池相比较，尽管初始容量相同，但前者提高了在高环境温度下的容量保持率。实施例 1 的圆柱状电池与比较例 4 的圆柱状电池相比较，尽管初始容量相同，但前者改善了在高环境温度下的 1.5A-放电容量，其中比较例的电池含有按常规方法采用氧化铝制备的锂复合氧化物。因此，由事实可理解到采用锂复合氧化物，（其原料是氢氧化铝）改善了所制得阴极活性材料在高环境温度下的晶体稳定性。结果制得具有 87% 的高放电容量保持率的电池。

对具有不同 Co/Al 组成比电池的初始容量和容量保持率进行比较。当 Al 的 Y 值满足 $0.01 \leq Y < 0.10$ 时，可以获得 80% 或更高的良好容量保持率。如果 Al 的 Y 值低于 0.01，则改善在高环境温度下的容量保持率的效果变得不令人满意。如果 Al 的比值不低于 0.1，则初始容量低于 1300mAh。因此，Al 的 Y 比值必须满足 $0.01 \leq Y < 0.10$ ，目的是在保持初始容量的同时，防止在高环境温度下的容量降低。

在实验例 1 ~ 5 中，将 Co/Al 的组成比值固定在 0.97/0.03，以研究氢氧化铝的粒径。

实验例 1

将具有平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 的碳酸锂、氧化钴和氢氧化铝以摩尔比 $\text{Li}/\text{Co}/\text{Al}=1.01/0.97/0.03$ 在球磨机中彼此混合。接着，将制得的混和物暂时在 600°C 的空气中焙烧 1 小时，然后在 900°C 下再焙烧 10 小时。这样制得阴极活性物质。将如此制得的阴极活性物质粉碎并混合，结果获得具有粒径为 $4.9\mu\text{m}$ 的阴极活性物质。采用上述制得的阴极活性物质，按照类似实施例 1 的方法制造圆柱状电池。

实验例 2

将具有平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的碳酸锂、氧化钴和氢氧化铝以摩尔比 $\text{Li}/\text{Co}/\text{Al}=1.01/0.97/0.03$ 在球磨机中彼此混合。接着，将制得的混和物暂时在 600°C 的空气中焙烧 1 小时，然后在 900°C 下再焙烧 10 小时。这样制得阴极活性物质。将如此制得的阴极活性物质粉碎并混合，结果获得具有粒径为 $4.8\mu\text{m}$ 的阴极活性物质。采用上述制得的阴极活性物质，按照类似实施例 1 的方法制造圆柱状电池。

实验例 3

将具有平均粒径为 $7\mu\text{m}$ 的碳酸锂、氧化钴和氢氧化铝以摩尔比 $\text{Li}/\text{Co}/\text{Al}=1.01/0.97/0.03$ 在球磨机中彼此混合。接着，将制得的混和物暂时在 600°C 的空气中焙烧 1 小时，然后在 900°C 下再焙烧 10 小时。这样制得阴极活性物质。将如此制得的阴极活性物质粉碎并混合，结果获得具有粒径为 $5.2\mu\text{m}$ 的阴极活性物质。采用上述制得的阴极活性物质，按照类似实施例 1 的方法制造圆柱状电池。

实验例 4

将具有平均粒径为 $10\mu\text{m}$ 的碳酸锂、氧化钴和氢氧化铝以摩尔比 $\text{Li}/\text{Co}/\text{Al}=1.01/0.97/0.03$ 在球磨机中彼此混合。接着，将制得的混和物暂时在 600°C 的空气中焙烧 1 小时，然后在 900°C 下再焙烧 10 小时。这样制得阴极活性物质。将如此制得的阴极活性物质粉碎并混合，结果获得具有粒径为 $4.8\mu\text{m}$ 的阴极活性物质。采用上述制得的阴极活性物质，按照类似实施例 1 的方法制造圆柱状电池。

实验例 5

将具有平均粒径为 $12\mu\text{m}$ 的碳酸锂、氧化钴和氢氧化铝以摩尔比

$\text{Li}/\text{Co}/\text{Al}=1.01/0.97/0.03$ 在球磨机中彼此混合。接着，将制得的混和物暂时在 600°C 的空气中焙烧 1 小时，然后在 900°C 下再焙烧 10 小时。这样制得阴极活性物质。将如此制得的阴极活性物质粉碎并混合，结果获得具有粒径为 $5.0\mu\text{m}$ 的阴极活性物质。采用上述制得的阴极活性物质，按照类似实施例 1 的方法制造圆柱状电池。

按照类似实施例 1 的方法测量所制得圆柱状电池在高环境温度下的初始容量和容量保持率。结果列于表 2 中。

表 2

	Co/Al(摩尔比)	Al 源	
		类型	粒径 μm
实验 1	0.97/0.03	氢氧化铝	1
实验 2	0.97/0.03	氢氧化铝	3
实验 3	0.97/0.03	氢氧化铝	7
实验 4	0.97/0.03	氢氧化铝	10
实验 5	0.97/0.03	氢氧化铝	12

	活性物质的平均粒径 μm	初始容量 mAh	在高温循环其间的容量保持率 %
实验例 1	4.9	1362	86
实验例 2	4.8	1359	85
实验例 3	5.2	1357	83
实验例 4	4.8	1349	81
实验例 5	5.0	1341	78

从表 2 所示结果可以看出。高环境温度下的容量保持率与氢氧化铝的粒径成反比例降低。如果粒径大于 $10\mu\text{m}$ ，则使容量保持率低于 80%。因此，氢氧化铝的粒径较优选的是 $10\mu\text{m}$ 或更小以在高环境温度下有优良的容量保持率。在实验例 6-12 中，Co/Al 的组成比例固定在 0.97/0.03 以便研究作为活性物质的锂复合氧化物的粒径情况。注意到实验例 13 是在这种情况下

完成的，在锂复合氧化物中的铝并没有形成固体溶液，且粒径是 $68.8\mu\text{m}$ 。

实验例 6

将具有平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 的碳酸锂、氧化钴和氢氧化铝以摩尔比 $\text{Li}/\text{Co}/\text{Al}=1.01/0.97/0.03$ 在球磨机中彼此混合。接着，将制得的混和物暂时在 600°C 的空气中焙烧 1 小时，然后在 900°C 下再焙烧 10 小时。这样制得阴极活性物质。将如此制得的阴极活性物质粉碎并混合，结果获得具有粒径为 $0.6\mu\text{m}$ 的阴极活性物质。采用上述制得的阴极活性物质，按照类似实施例 1 的方法制造圆柱状电池。

实验例 7

将具有平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 的碳酸锂、氧化钴和氢氧化铝以摩尔比 $\text{Li}/\text{Co}/\text{Al}=1.01/0.97/0.03$ 在球磨机中彼此混合。接着，将制得的混和物暂时在 600°C 的空气中焙烧 1 小时，然后在 900°C 下再焙烧 10 小时。这样制得阴极活性物质。将如此制得的阴极活性物质粉碎并混合，结果获得具有粒径为 $1.0\mu\text{m}$ 的阴极活性物质。采用上述制得的阴极活性物质，按照类似实施例 1 的方法制造圆柱状电池。

实验例 8

将具有平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 的碳酸锂、氧化钴和氢氧化铝以摩尔比 $\text{Li}/\text{Co}/\text{Al}=1.01/0.97/0.03$ 在球磨机中彼此混合。接着，将制得的混和物暂时在 600°C 的空气中焙烧 1 小时，然后在 900°C 下再焙烧 10 小时。这样制得阴极活性物质。将如此制得的阴极活性物质粉碎并混合，结果获得具有粒径为 $3.2\mu\text{m}$ 的阴极活性物质。采用上述制得的阴极活性物质，按照类似实施例 1 的方法制造圆柱状电池。

实验例 9

将具有平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 的碳酸锂、氧化钴和氢氧化铝以摩尔比 $\text{Li}/\text{Co}/\text{Al}=1.01/0.97/0.03$ 在球磨机中彼此混合。接着，将制得的混和物暂时在 600°C 的空气中焙烧 1 小时，然后在 900°C 下再焙烧 10 小时。这样制得阴极活性物质。将如此制得的阴极活性物质粉碎并混合，结果获得具有粒径为 $10.9\mu\text{m}$ 的阴极活性物质。采用上述制得的阴极活性物质，按照类似实施例 1 的方法制造圆柱状电池。

实验例 10

将具有平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 的碳酸锂、氧化钴和氢氧化铝以摩尔比 $\text{Li}/\text{Co}/\text{Al}=1.01/0.97/0.03$ 在球磨机中彼此混合。接着，将制得的混和物暂时在 600°C 的空气中焙烧 1 小时，然后在 900°C 下再焙烧 10 小时。这样制得阴极活性物质。将如此制得的阴极活性物质粉碎并混合，结果获得具有粒径为 $29.5\mu\text{m}$ 的阴极活性物质。采用上述制得的阴极活性物质，按照类似实施例 1 的方法制造圆柱状电池。

实验例 11

将具有平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 的碳酸锂、氧化钴和氢氧化铝以摩尔比 $\text{Li}/\text{Co}/\text{Al}=1.01/0.97/0.03$ 在球磨机中彼此混合。接着，将制得的混和物暂时在 600°C 的空气中焙烧 1 小时，然后在 900°C 下再焙烧 10 小时。这样制得阴极活性物质。将如此制得的阴极活性物质粉碎并混合，结果获得具有粒径为 $49.7\mu\text{m}$ 的阴极活性物质。采用上述制得的阴极活性物质，按照类似实施例 1 的方法制造圆柱状电池。

实验例 12

将具有平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 的碳酸锂、氧化钴和氢氧化铝以摩尔比 $\text{Li}/\text{Co}/\text{Al}=1.01/0.97/0.03$ 在球磨机中彼此混合。接着，将制得的混和物暂时在 600°C 的空气中焙烧 1 小时，然后在 900°C 下再焙烧 10 小时。这样制得阴极活性物质。将如此制得的阴极活性物质粉碎并混合，结果获得具有粒径为 $71.3\mu\text{m}$ 的阴极活性物质。采用上述制得的阴极活性物质，按照类似实施例 1 的方法制造圆柱状电池。

实验例 13

将具有平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 的碳酸锂、氧化钴和氢氧化铝以摩尔比 $\text{Li}/\text{Co}=1.01/1.00$ 在球磨机中彼此混合。接着，将制得的混和物暂时在 600°C 的空气中焙烧 1 小时，然后在 900°C 下再焙烧 10 小时。这样制得阴极活性物质。将如此制得的阴极活性物质粉碎并混合，结果获得具有粒径为 $68.8\mu\text{m}$ 的阴极活性物质。采用上述制得的阴极活性物质，按照类似实施例 1 的方法制造圆柱状电池。

对按照实验例制备的圆柱状电池在大负载下的放电容量，以及高环境温度下的初始容量和容量保持率进行了测量。结果列于表 3 中。

表 3

	Co/Al 摩尔比	活性物质的平均粒径 μm	初始容量 mAh
实验例 6	0.97/0.03	0.6	1295
实验例 7	0.97/0.03	1.0	1330
实验例 8	0.97/0.03	3.2	1361
实验例 9	0.97/0.03	10.9	1364
实验例 10	0.97/0.03	29.5	1372
实验例 11	0.97/0.03	49.7	1377
实验例 12	0.97/0.03	71.3	1369
实验例 13	1.00/0	68.8	1373

	在高温循环期间的容量保持率 %	1.5A 放电容量 mAh	1.5A 放电容量/初始容量 %
实验例 6	83	1146	89
实验例 7	84	1184	89
实验例 8	86	1200	88
实验例 9	86	1196	88
实验例 10	85	1207	88
实验例 11	83	1184	86
实验例 12	82	1136	83
实验例 13	66	1207	88

从表 3 所示结果可见，实验例 8 ~ 12 的电池与实验例 13 的电池相比较，具有改进的高环境温度下的容量保持率，而与平均粒径无关，其中实验例 8-12 的电池含有铝于其中形成固态溶液的锂复合氧化物，且用作阴极活性材料。如果阴极活性材料的平均粒径小于 $1.0 \mu\text{m}$ ，则阴极活性材料的填充率由于电极的体积密度的减少而降低。因此，初始容量变得低于

1300mAh。如果阴极活性材料的平均粒径高于 50μm，尽管初始容量类似，由于负载特性变差，则 1.5A-放电容量变小。在实验例 13 中，其中的锂复合氧化物中的铝没有形成固态溶液，且作为阴极活性材料，即使平均粒径大于 50μm，但达到了类似实施例 1（平均粒径为 5μm）的 1.5A-放电容量。因此，铝于其中形成固态溶液的阴极活性材料的平均粒径优选范围是 1μm 至 50μm。

尽管在实施例和实验例的制备过程中，碳酸锂用作锂盐，但如果使用其它锂盐，如氢氧化锂或硝酸锂也能得到类似的效果。尽管在实施例和实验例的制备过程中，氧化钴作为钴盐，但如果使用其他盐类，如氢氧化钴、碳酸钴或硝酸钴也能得到类似效果。

尽管本发明在实施例和实验例中用于圆柱状电池，但本发明不受电池形状的局限。本发明可以用于具有各种形状的非水电解质二次电池，这些形状包括方型、椭圆型、硬币型、纽扣型和纸板型。

从前面的描述可以理解到，本发明因为具有采用氢氧化铝作为铝源制备锂复合氧化物的结构，使得所制得的阴极活性物质和非水电解质二次电池具有高环境温度下的优良的循环特性和大负载下的令人满意的放电特性。

尽管对本发明以优选方式带有一定程度特殊性的情况下进行了描述，但是应该理解到本发明优选方案所公开的内容可以在不偏离后附的本发明权利要求范围内的精神和范围内对其结构的细节和其零部件的组合或安排上作出改变。

