

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610128078.7

[51] Int. Cl.

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/48 (2006.01)

H01M 4/58 (2006.01)

H01M 10/40 (2006.01)

H01M 10/44 (2006.01)

[43] 公开日 2007年1月24日

[11] 公开号 CN 1901257A

[22] 申请日 2006.9.1

[21] 申请号 200610128078.7

[30] 优先权

[32] 2005.9.2 [33] JP [31] 254779/2005

[71] 申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 白根隆行 竹内崇 斋藤贵也

上田敦史

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 陈建全

权利要求书1页 说明书21页

[54] 发明名称

非水电解液二次电池

[57] 摘要

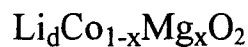
本发明提供一种非水电解液二次电池,其具备含有正极活性物质的正极、含有负极活性物质的负极、隔膜和非水电解液,正极活性物质包含以下式(1)表示的含镍复合氧化物: $\text{Li}_d(\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_{1-a-b})_{1-c}\text{L}_c\text{O}_2$ (式中, $0.1 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.2 \leq b \leq 0.4$ 、 $0.003 \leq c \leq 0.05$ 、 $1 \leq d \leq 1.05$ ,L是选自Y、Zr和Mo中的至少1种)。

1.一种非水电解液二次电池，其具备含有正极活性物质的正极、含有负极活性物质的负极、隔膜和非水电解液，所述正极活性物质含有以下式（1）表示的含镍复合氧化物：



式中， $0.1 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.2 \leq b \leq 0.4$ 、 $0.003 \leq c \leq 0.05$ 、 $1 \leq d \leq 1.05$ ，L 是选自 Y、Zr 和 Mo 中的至少 1 种。

2.如权利要求 1 所述的非水电解液二次电池，其中所述正极活性物质含有以下式（2）表示的含镁复合氧化物：



式中， $0.005 \leq x \leq 0.1$ 、 $1 \leq d \leq 1.05$ 。

3.如权利要求 2 所述的非水电解液二次电池，其中所述含镍复合氧化物的重量 A 和所述含镁复合氧化物的重量 B 满足以下的关系式：

$$0.3 \leq A / (A + B) \leq 0.5$$

4.一种系统，其具备权利要求 1 所述的非水电解质二次电池和对所述非水电解质二次电池进行充电的充电器，所述充电器中的充电终止电压被设定为 4.25~4.50V。

## 非水电解液二次电池

### 技术领域

本发明涉及非水电解液二次电池，更详细而言，涉及正极活性物质的改进。

### 背景技术

非水电解液二次电池的电动势高、能量密度高。由此，非水电解液二次电池被用作移动通信设备和个人电脑等电子设备的驱动用电源。近年来，这些电子设备的附加价值提高，进而对高容量、长寿命的非水电解液二次电池的要求也有所提高。

作为非水电解液二次电池的正极活性物质，主要使用  $\text{LiCoO}_2$  那样的锂钴复合氧化物。除了锂钴复合氧化物以外，也使用例如  $\text{LiNiO}_2$  那样的锂镍复合氧化物、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMnO}_2$  那样的锂锰复合氧化物、上述复合氧化物的混合物或在上述复合氧化物中导入了规定元素的固溶体。

这些正极活性物质中，镍酸锂（ $\text{LiNiO}_2$ ）对于实现高容量化是最有利的。但是，镍酸锂在充电状态下的热稳定性低，另外，在充电时因为伴随着晶体结构变化，所以有寿命短的缺点。另一方面，尽管锰酸锂（ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ）在充电状态下的热稳定性优良，但是单位重量的容量小。再者，在电池内，在高温下长时间暴露时，锰会从锰酸锂中溶解析出。因此，充放电特性有时显著下降。

因此，进行了对高容量而且各种特性平衡优良的锂—镍/钴/锰复合氧化物（ $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ ）的研究。具体而言，为了提高  $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$  的寿命特性，提出了导入 Y、Al、Fe、Cu 等元素 M 的  $\text{LiNi}_x(\text{CoMnM})_{1-x}\text{O}_2$  固溶体（ $x \geq 0.5$ ）（例如，参照特开平 10—199525 号公报）。在特开平 10—199525 号公报中，元素 M 可以抑制锰从  $\text{LiNi}_x(\text{CoMnM})_{1-x}\text{O}_2$

中溶解析出。

在实现活性物质的高容量化的另一方面，也提出了增大充电终止电压，提高电池容量的方案。为了增大充电终止电压，优选对正极和负极所使用的材料进行改良。例如，为了能够将钴酸锂无问题地充电到高充电终止电压并使用，提出了在钴酸锂中导入 Ti、Ni、Mn、Y 等元素而成为固溶体的方案（参照特开 2001-351624 号公报）。钴酸锂固溶体由于含有上述元素，其晶体结构被稳定化，寿命特性得到改善。另外，在特开 2001-351624 号公报中虽然没有详细记载，但认为上述元素可以抑制  $\text{LiCoO}_2$  在充电时因 Li 的插入引起结构变化而产生的不稳定。

在将电池进行了充放电时，正极和负极都取决于使用的活性物质种类，有可能产生初充电容量和初放电容量的差（以下称为不可逆容量）。正极的不可逆容量大于负极的不可逆容量时，则相当于正极不可逆容量和负极不可逆容量之差的量的锂就不能用作电池容量而残留在负极中。由此，电池容量下降。这个现象例如随着在正极活性物质中所含 Ni 的比例的增大而变得显著。

因此，为了使正极的不可逆容量小于负极的不可逆容量，可以考虑将减少了镍量的  $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$  类复合氧化物作为正极活性物质使用。但是，即便像在特开平 10-199525 号公报中公开的技术那样使用在  $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$  类复合氧化物中导入了规定元素的固溶体，当增大充电终止电压时，锰也会从上述固溶体中溶解析出。因此，不能得到所希望的寿命特性。

## 发明内容

本发明是鉴于上述问题而形成的，目的在于提供一种非水电解液二次电池，该非水电解液二次电池使用 Ni 量少的  $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$  类复合氧化物，即使在增大充电终止电压时，也具有高容量和优良的寿命特性。

本发明人等深入研究的结果得到以下的见解。

(1) 增大充电终止电压, 并将相对于  $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$  类复合氧化物中所含的镍、锰和钴的总量的镍的摩尔比设定为  $0.1\sim 0.5$  时, 虽然理由并不清楚, 但此时即使在  $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$  类复合氧化物中被固溶的规定元素的量少, 也可以充分抑制锰向非水电解液中的溶解析出。

(2) 在  $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$  类复合氧化物中大量添加规定元素时, 该元素的一部分不能在复合氧化物结构内固溶, 该不能固溶的元素作为象氧化物那样的杂质存在于复合氧化物内。这样的杂质虽然只是微量的, 但可以使正极的真电位下降。即, 当将电池充电到规定的充电终止电压时, 即使正极的表观电位是对应于充电终止电压的电位, 存在杂质的部位的电位也会上升。这样, 因为电位局部地增加, 所以有不能抑制锰的溶解析出的情况。

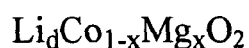
本发明是灵活运用上述见解的发明, 将固溶了规定元素的  $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$  类复合氧化物的固溶体作为正极活性物质使用, 根据在该固溶体中所含的镍量来调节上述规定元素的量, 由此提供即使在增大充电终止电压时, 也具有高容量和优良的寿命特性的非水电解液二次电池。

即, 本发明涉及非水电解液二次电池, 其具备含有正极活性物质的正极、含有负极活性物质的负极、隔膜和非水电解液, 正极活性物质含有以下式 (1) 表示的含镍复合氧化物:



(式中,  $0.1\leq a\leq 0.5$ 、 $0.2\leq b\leq 0.4$ 、 $0.003\leq c\leq 0.05$ 、 $1\leq d\leq 1.05$ , L 是选自 Y、Zr 和 Mo 中的至少 1 种。)

正极活性物质优选进一步含有以下式 (2) 表示的含镁复合氧化物:



(式中,  $0.005\leq x\leq 0.1$ 、 $1\leq d\leq 1.05$ 。)

更优选含镍复合氧化物的重量 A 和含镁复合氧化物的重量 B 满足以下关系式:

$$0.3\leq A/(A+B)\leq 0.5$$

另外，本发明涉及一种系统，其具备上述非水电解质二次电池和对非水电解质二次电池进行充电的充电器，充电器中的充电终止电压被设定为 4.25~4.50V。

### 具体实施方式

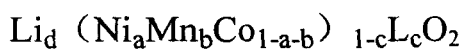
下面，详细地说明本发明的实施形态。

本发明的非水电解液二次电池具备例如电极组、非水电解液和容纳它们的电池外壳。电极组包含正极、负极和在正极与负极之间配置的隔膜。

正极包含例如正极集电体和负载在其两面的正极活性物质层。负极包含例如负极集电体和负载在其两面的负极活性物质层。

正极活性物质层包含例如正极活性物质、导电剂和粘合剂。

正极活性物质包含以下式 (1) 表示的含镍复合氧化物：



(式中， $0.1 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.2 \leq b \leq 0.4$ 、 $0.003 \leq c \leq 0.05$ 、 $1 \leq d \leq 1.05$ ，L 是选自 Y、Zr 和 Mo 中的至少 1 种。) 上述含镍复合氧化物是在 Li (NiCoMn) O<sub>2</sub> 类氧化物中固溶有 L 的固溶体。另外，在式 (1) 中，各元素的比例是上述含镍复合氧化物的刚制作后的值。还有，认为镍、锰、钴和 L 的摩尔比也不会因为充放电而发生变化。

如上所述的镍量少的含镍复合氧化物的不可逆容量小。因此，可以使电池容量成为高容量。本发明的非水电解液二次电池的充电终止电压优选是 4.25~4.50V。这样，通过提高充电终止电压可以更加提高电池容量。

再者，在 Li (NiCoMn) O<sub>2</sub> 类氧化物中，在高电压充电时和高温保存时，锰会在非水电解液中溶解析出，从而寿命特性和保存特性有可能显著下降。因此，使 Li (NiCoMn) O<sub>2</sub> 类氧化物中含有选自 Y、Zr 和 Mo 中的至少 1 种 L。由此，在得到的含镍复合氧化物的晶体结构内的 Mn 的不均匀反应得到抑制，可以抑制锰向非水电解液中的溶解析出。

因此，可以提高电池的寿命特性。

不过，在根据镍量调节 L 量的同时，如果不适当地调节镍和 L 以外的其它元素的量，就得不到上述那样的效果。

镍 (Ni) 是为了增大理论容量而含有在含镍复合氧化物中的。但是，镍量如果过剩，则在得到的电池中，不可逆容量就变大。随着充电深度的增大，活性物质的结构变得不稳定，寿命特性下降。镍量如果少的话，就不能提高电池容量。因此，镍在镍、钴和锰的总量中所占的摩尔比  $a$  必须设定为  $0.1 \leq a \leq 0.5$ ，优选是  $0.2 \leq a \leq 0.4$ 。另外，通过含有上述范围的量的镍，则 L 的量即使少也有抑制锰的溶解析出的效果。

锰 (Mn) 是为了抑制在充放电时的含镍复合氧化物的膨胀和收缩而含有在含镍复合氧化物中的。但是，其量如果过剩，则即使含有 L，锰的溶解析出量也会变多，寿命特性下降。锰量如果少的话，就难以得到抑制含镍复合氧化物的膨胀和收缩的效果。因此，锰在镍、钴和锰的总量中所占的摩尔比  $b$  必须设定为  $0.2 \leq b \leq 0.4$ ，优选是  $0.25 \leq b \leq 0.35$ 。

L 是为了抑制锰的溶解析出而含有在含镍复合氧化物中的。但是，L 量如果过剩，则因为 L 的一部分作为象氧化物那样的杂质而存在，所以电池容量下降。L 量如果少的话，就难以得到抑制锰的溶解析出的效果。因此，L 在镍、锰、钴和 L 的总量中所占的摩尔比  $c$  必须设定为  $0.003 \leq c \leq 0.05$ 。

钴 (Co) 是为了使晶体结构稳定化而含有在含镍复合氧化物中的。钴量优选与在含镍复合氧化物中所含的其它元素的量取得平衡。在上述含镍复合氧化物中，钴在镍、锰和钴的总量中所占的摩尔比被调节为  $1-a-b$ 。不过，钴量如果过剩，则理论容量就下降。

在刚制作后的上述含镍复合氧化物中，相对于镍、锰、钴和 L 的总量的锂的摩尔比  $d$  优选是  $1 \sim 1.05$ 。锂量如果过剩，则可能由于含镍复合氧化物而使正极集电体受到腐蚀，正极活性物质层从集电体剥离，寿命特性下降。

另外，在含镍复合氧化物中所含的锂量因充放电而发生变化。在充

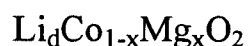
放电时，锂量优选是相对于每 1 原子过渡金属为 0.3~1.1 原子，更优选为 0.32~1.1 原子。即，锂的摩尔比  $d$  优选是 0.3~1.1，更优选是 0.32~1.1。由此，可以增大电池容量。另外，过量的 Li 可以抑制在正极活性物质的晶体结构内的 Ni 和 Li 的置换反应。另外，上述锂量的上限值是投料组成的最大值。上述锂量的下限值是例如充电到 4.5V 时，在正极活性物质中所含的锂量。

作为含 L 的含镍复合氧化物的制作方法，可以列举出各种方法。可以列举出例如在通过共沉淀合成含有 Ni、Mn、Co 的氢氧化物后，将得到的氢氧化物与锂化合物及含有 L 的化合物一起进行烧结的方法。作为锂化合物，可以列举出碳酸锂、氢氧化锂等。作为含有 L 的化合物，可以列举出含有 L 的氧化物等。

除了上述方法以外，也可以使用通过共沉淀而得到含有 Ni、Mn、Co 和 L 的氢氧化物，并将得到的氢氧化物和锂化合物进行烧结的方法；以及直接烧结原料混合物，并利用固相反应制作含有 Ni、Mn、Co、Li 和 L 的化合物的方法。原料混合物包含例如镍化合物、锰化合物、钴化合物和含有 L 的化合物。

锰的溶解析出被认为是在其复合氧化物和非水电解液的界面上发生的。因此，作为制作含有 L 的含镍复合氧化物的方法，在上述方法中，优选将氢氧化物、锂化合物及含有 L 的化合物一起进行烧结的方法。另外，采用将含有 L 的氢氧化物和锂化合物进行烧结的方法及直接烧结原料混合物的方法，可以得到使内部的晶体结构也稳定化的含镍复合氧化物。

在本发明中，除了上述含镍复合氧化物以外，正极活性物质优选进一步含有以下式 (2) 表示的含镁复合氧化物。



(式中,  $0.005 \leq x \leq 0.1$ 、 $1 \leq d \leq 1.05$ 。)

在式 (2) 中，锂和镁的比例是上述含镁化合物的刚制作后的值。另外，和上述同样，在充放电时，锂的摩尔比  $d$  优选是 0.3~1.1，更优



选是 0.32~1.1。

上述含镍复合氧化物的真密度低。因此，只使用含镍复合氧化物的话，难以提高正极的活性物质密度。通过组合使用真密度高的含镁复合氧化物和上述含镍复合氧化物，可以提高正极的活性物质密度。

此时，进一步优选含镍复合氧化物的重量 A 和含镁氧化物的重量 B 满足以下关系式：

$$0.3 \leq A / (A+B) \leq 0.5$$

通过将真密度高的含镁复合氧化物和理论容量高但真密度低的含镍复合氧化物的混合比调节在上述范围，能够有效地得到高容量的正极。A/(A+B) 的比例小于 0.3 时，难以得到使用上述含镍复合氧化物的效果。A/(A+B) 的比例大于 0.5 时，因为真密度低的含镍复合氧化物的量变多，所以进一步提高正极容量变得困难。

含镁复合氧化物中所含的 Mg 量如果过剩，则理论容量会下降。因此，相对于镁和钴的总量的镁的摩尔比 x 优选是  $0.005 \leq x \leq 0.1$ ，更优选是  $0.02 \leq x \leq 0.08$ 。

如上所述，正极活性物质层除了含有正极活性物质以外，还可以含有粘合剂和导电剂。作为正极用的粘合剂，没有特别的限定，可以使用例如聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、含有丙烯腈单元的橡胶粒子粘合剂（日本ゼオン株式会社生产的 BM-500B（商品名））。另外，在使用含有活性物质、粘合剂和导电剂的正极合剂糊制作正极时，作为粘合剂，当使用聚四氟乙烯或橡胶粒子粘合剂（BM-500B）时，优选在正极合剂糊中添加增粘剂。作为增粘剂，可以使用例如羧甲基纤维素、聚环氧乙烷、含有丙烯腈单元的可溶性改性橡胶（日本ゼオン株式会社生产的 BM-720H（商品名））。粘合剂的添加量优选是，每 100 重量份的正极活性物质为 0.1~5 重量份，增粘剂的量优选是，每 100 重量份的正极活性物质为 0.1~5 重量份。

作为导电剂，可以使用乙炔碳黑、ketjen black（注：一种高导电性碳黑）、各种石墨等。它们可以单独使用，也可以组合 2 种以上使用。

导电剂的量优选是，每 100 重量份的正极活性物质为 2~5 重量份，通常为 2~3 重量份。

负极活性物质层可以含有例如负极活性物质和粘合剂。作为负极活性物质，可以使用各种天然石墨、各种人造石墨、含有硅的复合材料、各种合金材料等。

作为负极用的粘合剂，没有特别的限定，可以使用例如含有苯乙烯单元和丁二烯单元的弹性高分子。可以使用例如苯乙烯-丁二烯共聚物（SBR）、SBR 的丙烯酸改性体等。另外，当使用含有活性物质和粘合剂的负极合剂糊制作负极时，优选在该糊中添加由水溶性高分子构成的增粘剂。作为水溶性高分子，优选纤维素类树脂，其中特别优选羧甲基纤维素。粘合剂的添加量优选是，每 100 重量份的负极活性物质为 0.1~5 重量份，增粘剂的量优选是，每 100 重量份的负极活性物质为 0.1~5 重量份。

作为正极集电体和负极集电体，可以使用例如由该领域公知的材料构成的箔。作为构成正极集电体的材料，可以列举出例如铝。作为构成负极集电体的材料，可以列举出例如铜。

作为隔膜，优选由具有 200℃ 以下的熔点的树脂构成的微多孔质薄膜。在具有 200℃ 以下的熔点的树脂中，更优选聚乙烯、聚丙烯或聚乙烯和聚丙烯的混合物、或乙烯和丙烯的共聚物。通过使用由上述的树脂构成的隔膜，则电池即使在外部短路时，也可以通过隔膜熔融而使电池反应的电阻变高，短路电流变小。因此，可以防止电池发热而成为高温。另外，从确保离子传导性并维持高能量密度的观点出发，隔膜的厚度优选是 10~40 μm。

非水电解液包含非水溶剂和在其中溶解的溶质。作为非水溶剂，可以使用例如碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯等，但不限于于这些。这些非水溶剂可以单独使用，也可以组合 2 种以上使用。

作为溶质，可以使用例如六氟磷酸锂（ $\text{LiPF}_6$ ）、四氟硼酸锂（ $\text{LiBF}_4$ ）

等各种锂盐。

为了在正极活性物质和/或负极活性物质的表面形成良好的皮膜，确保过充电时的稳定性等，非水电解液也可以含有碳酸亚乙烯酯、环己苯或它们的衍生物。

本发明的非水电解液二次电池例如可以如下所述地制作。

卷绕含有上述正极活性物质的正极、负极和配置在正极与负极之间的隔膜，制作电极组。在电池外壳中插入得到的电极组，接着，注入非水电解液。将电池外壳的开口部用封口板进行封口，得到电池。

当上述电池是圆筒型电池时，可以使用例如电极组的横截面是大致圆形的电极组和圆筒型的电池外壳。当上述电池是方型电池时，可以使用例如横截面是大致矩形的电极组和方型的电池外壳。另外，当上述电池是方型电池时，也可以使用层叠片状正极、隔膜及负极而成的层叠型电极组。

如上所述，在本发明的非水电解质二次电池中，充电终止电压优选设定为 4.25~4.50V，更优选设定为 4.25~4.4V。即，在具备本发明的非水电解质电池和将其充电的充电器的系统中，充电器的充电终止电压优选设定为 4.25~4.50V，更优选设定为 4.25~4.4V。充电终止电压如果低于 4.25V，就不能得到通过使用上述含镍复合氧化物而提高正极容量的优点。充电终止电压如果大于 4.50V，则非水电解液被氧化分解，产生电解液损耗。这样的电解液损耗成为产生气体和循环特性下降的原因。

以下，基于实施例说明本发明。在以下的实施例中，制作具备卷绕式电极组的圆筒型电池。另外，电池的形状不局限于此圆筒形，例如，也可以适用于具备卷绕式或层叠式电极组的方型电池。另外，本发明不限于这些实施例。

#### 实施例 1

(比较电池 A)

(i) 正极的制作

作为正极活性物质，使用钴酸锂（ $\text{LiCoO}_2$ ）。如下所述地制作钴酸锂。

混合氧化钴和碳酸锂以使相对于 Co 的 Li 的摩尔比（Li/Co）为 1.1。在  $900^\circ\text{C}$  下将得到的混合物烧结 24 小时，得到钴酸锂。

混合 100 重量份的正极活性物质、3 重量份的作为导电剂的乙炔炭黑、4 重量份的作为粘合剂的聚偏氟乙烯。在得到的混合物中添加作为分散介质的 N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP），使混合物在分散介质中均匀分散，配制正极合剂糊。

在作为正极集电体的铝（Al）制的箔的两面涂布所得到的糊。干燥并压延在正极集电体的两面涂布的糊层，得到正极板。得到的正极板的厚度是  $150\ \mu\text{m}$ ，正极活性物质层的密度是  $3.3\text{g}/\text{cm}^3$ 。正极集电体的厚度是  $15\ \mu\text{m}$ 。

将得到的正极板裁剪为宽 57mm、长 656mm，得到正极。另外，在正极的卷绕开始一侧的端部，在与负极不相对的部分设置宽 57mm、长 30mm 的集电体的露出部，在该露出部上焊接 Al 制的正极引线。

#### （ii）负极的制作

混合 100 重量份的作为负极活性物质的石墨、3 重量份的作为粘合剂的苯乙烯-丁二烯橡胶（SBR）、适量的作为增粘剂的含有羧甲基纤维素的水溶液，配制负极合剂糊。另外，添加含有羧甲基纤维素的水溶液以使羧甲基纤维素的添加量是每 100 重量份的负极活性物质为 1 重量份。

在作为负极集电体的铜（Cu）制的箔的两面涂布所得到的糊。干燥并压延在负极集电体的两面涂布的糊层，得到负极板。得到的负极板的厚度是  $153\ \mu\text{m}$ ，负极活性物质层的密度是  $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 。负极集电体的厚度是  $10\ \mu\text{m}$ 。

将得到的负极板裁剪为宽 59mm、长 698mm，得到负极。在负极的卷绕结束一侧的端部，在与正极不相对的部分设置宽 59mm、长 5mm 的集电体的露出部，在该露出部上焊接镍（Ni）制的负极引线。

### (iii) 电池的制作

在得到的正极和负极之间配置隔膜。卷绕正极、隔膜和负极，制作圆筒形的电极组。在得到的电极组中，配置正极和负极以使正极活性物质层的宽度方向的上端和下端配置在距离负极活性物质层的宽度方向的上端和下端 1mm 的内侧。正极引线配置在电极组的上侧，负极引线配置在电极组的下侧。

将得到的电极组插入到只单侧开口的圆筒型电池外壳中。电池外壳的直径是 18mm，高度是 65mm。电池外壳使用镀镍的铁制外壳。

在电池外壳和电极组的下部之间配置了下部绝缘板。负极引线焊接在电池外壳的底部。在电池外壳的开口部一侧的上部设置用于固定封口板的槽。在电极组的上方配置上部绝缘板。在封口板上焊接正极引线。

在真空下以 60℃干燥上述的制作过程中的电池。然后，在电池外壳内注入 5.8g 非水电解液。非水电解液通过在以体积比为 2:3:3 混合碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸甲乙酯而得到的混合溶剂中，以 1.0mol/L 的浓度溶解  $\text{LiPF}_6$  来配制。

接着，将电池外壳的开口端部敛缝于封口板上，从而将电池外壳的开口部进行封口。

以 400mA 的电流将得到的电池充电直到电池电压为 4.1V，接着，以 400mA 的电流将充电后的电池放电直到电池电压为 2.5V。反复 3 次这样的充放电循环。

将如上所述得到的电池作为比较电池 A。

#### (比较电池 B)

除了作为正极活性物质，使用  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.75})_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_2$  以外，采用和比较电池 A 同样的方法制作比较电池 B。在比较电池 B 中，正极活性物质层的密度设定为  $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ 。正极的厚度设定为  $142\mu\text{m}$ ，其长度设定为 652mm。负极的长度设定为 694mm。

如下所述地制作  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.75})_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_2$ 。

在以 0.5:2:7.5 的摩尔比含有镍 (Ni)、锰 (Mn) 和钴 (Co) 的

硫酸盐水溶液中加入碱，使之产生沉淀。过滤该沉淀，水洗并干燥，得到氢氧化物。以规定的比例混合所得到的氢氧化物、碳酸锂和  $Y_2O_3$ 。 $Y_2O_3$  的混合量是使 Y 相对于 Y 和氢氧化物中所含过渡金属的总量的比例为 5 摩尔%。在  $900^\circ\text{C}$  下将得到的混合物烧结 24 小时，合成  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.75})_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_2$ 。

(比较电池 C)

除了将硫酸盐水溶液中所含的 Ni、Mn 和 Co 的摩尔比设定为 5.5 : 2 : 2.5 以外，采用和比较电池 B 同样的方法制作具有以  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.55}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.25})_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_2$  表示的组成的正极活性物质。使用该正极活性物质，采用和比较电池 B 同样的方法制作比较电池 C。在比较电池 C 中，正极活性物质层的密度设定为  $3.1\text{g}/\text{cm}^3$ 。正极的厚度设定为  $125\ \mu\text{m}$ ，其长度设定为  $680\text{mm}$ 。负极的长度设定为  $722\text{mm}$ 。

(比较电池 D)

除了将硫酸盐水溶液中所含的 Ni、Mn 和 Co 的摩尔比设定为 1 : 1 : 8 以外，采用和比较电池 B 同样的方法制作具有以  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.8})_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_2$  表示的组成的正极活性物质。使用该活性物质，采用和比较电池 B 同样的方法制作比较电池 D。在比较电池 D 中，正极活性物质层的密度设定为  $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ 。正极的厚度设定为  $163\ \mu\text{m}$ ，其长度设定为  $658\text{mm}$ 。负极的长度设定为  $700\text{mm}$ 。

(比较电池 E)

除了将硫酸盐水溶液中所含的 Ni、Mn 和 Co 的摩尔比设定为 1 : 5 : 4 以外，采用和比较电池 B 同样的方法制作具有以  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.4})_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_2$  表示的组成的正极活性物质。使用该正极活性物质，采用和比较电池 B 同样的方法制作比较电池 E。在比较电池 E 中，正极活性物质层的密度设定为  $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ 。正极的厚度设定为  $157\ \mu\text{m}$ ，其长度设定为  $672\text{mm}$ 。负极的长度设定为  $714\text{mm}$ 。

(比较电池 F)

除了将硫酸盐水溶液中所含的 Ni、Mn 和 Co 的摩尔比设定为 1 : 2 :

7 以外, 采用和比较电池 B 同样的方法得到氢氧化物。除了以规定的比例混合该氢氧化物和碳酸锂, 但不混合  $Y_2O_3$  以外, 采用和比较电池 B 同样的方法制作具有以  $LiNi_{0.1}Mn_{0.2}Co_{0.7}O_2$  表示的组成的正极活性物质。使用该正极活性物质, 采用和比较电池 B 同样的方法制作比较电池 F。在比较电池 F 中, 正极活性物质层的密度设定为  $3.2g/cm^3$ 。正极的厚度设定为  $140\mu m$ , 其长度设定为  $657mm$ 。负极的长度设定为  $699mm$ 。

(比较电池 G)

在制作正极活性物质时, 以规定的比例混合在比较电池 F 中制作的氢氧化物、碳酸锂和  $Y_2O_3$ 。此时, 混合  $Y_2O_3$  以使 Y 相对于 Ni、Co、Mn 和 Y 的总量的比例为 7 摩尔%。除此以外, 采用和比较电池 F 同样的方法制作具有以  $Li(Ni_{0.1}Mn_{0.2}Co_{0.7})_{0.93}Y_{0.07}O_2$  表示的组成的正极活性物质。使用该正极活性物质, 采用和比较电池 F 同样的方法制作比较电池 G。在电池 G 中, 正极活性物质层的密度设定为  $3.2g/cm^3$ 。正极的厚度设定为  $157\mu m$ , 其长度设定为  $630mm$ 。负极的长度设定为  $672mm$ 。

(电池 1、17 和 18 以及比较电池 H 和 I)

在制作正极活性物质时, 以规定的比例混合在比较电池 F 中制作的氢氧化物、碳酸锂和  $Y_2O_3$ 。此时, 混合  $Y_2O_3$  以使 Y 相对于 Ni、Co、Mn 和 Y 的总量的比例为 5 摩尔%。除此以外, 采用和比较电池 F 同样的方法制作具有以  $Li(Ni_{0.1}Mn_{0.2}Co_{0.7})_{0.95}Y_{0.05}O_2$  表示的组成的正极活性物质。使用该正极活性物质, 采用和比较电池 F 同样的方法制作电池 1、17 和 18 以及比较电池 H 和 I。在这些电池中, 正极活性物质层的密度设定为  $3.2g/cm^3$ 。正极的厚度设定为  $141\mu m$ , 其长度设定为  $657mm$ 。负极的长度设定为  $699mm$ 。另外, 如后所述, 这些电池的充电终止电压不同。

(电池 2)

除了将硫酸盐水溶液中所含的 Ni、Mn 和 Co 的摩尔比设定为 5 : 2 : 3 以外, 采用和电池 1 同样的方法制作具有以  $Li(Ni_{0.5}Mn_{0.2}Co_{0.3})_{0.95}Y_{0.05}O_2$  表示的组成的正极活性物质。使用该活性物质, 采用和电池

1 同样的方法制作电池 2。在电池 2 中，正极活性物质层的密度设定为  $3.1\text{g/cm}^3$ 。正极的厚度设定为  $127\ \mu\text{m}$ ，其长度设定为  $677\text{mm}$ 。负极的长度设定为  $719\text{mm}$ 。

(电池 3)

除了将硫酸盐水溶液中所含的 Ni、Mn 和 Co 的摩尔比设定为 1 : 4 : 5 以外，采用和电池 1 同样的方法制作具有以  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.5})_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_2$  表示的组成的正极活性物质。使用该正极活性物质，采用和电池 1 同样的方法制作电池 3。在电池 3 中，正极活性物质层的密度设定为  $3.2\text{g/cm}^3$ 。正极的厚度设定为  $149\ \mu\text{m}$ ，其长度设定为  $642\text{mm}$ 。负极的长度设定为  $684\text{mm}$ 。

(电池 4)

除了将硫酸盐水溶液中所含的 Ni、Mn 和 Co 的摩尔比设定为 5 : 4 : 1 以外，采用和电池 1 同样的方法制作具有以  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1})_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_2$  表示的组成的正极活性物质。使用该正极活性物质，采用和电池 1 同样的方法制作电池 4。在电池 4 中，正极活性物质层的密度设定为  $3.1\text{g/cm}^3$ 。正极的厚度设定为  $131\ \mu\text{m}$ ，其长度设定为  $670\text{mm}$ 。负极的长度设定为  $712\text{mm}$ 。

(电池 5)

除了混合  $\text{Y}_2\text{O}_3$  以使 Y 相对于 Ni、Mn、Co 和 Y 的总量的比例为 0.3 摩尔 % 以外，采用和电池 1 同样的方法制作具有以  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.7})_{0.997}\text{Y}_{0.003}\text{O}_2$  表示的组成的正极活性物质。使用该正极活性物质，采用和电池 1 同样的方法制作电池 5。

(电池 6)

除了混合  $\text{Y}_2\text{O}_3$  以使 Y 相对于 Ni、Mn、Co 和 Y 的总量的比例为 0.3 摩尔 % 以外，采用和电池 2 同样的方法制作具有以  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.3})_{0.997}\text{Y}_{0.003}\text{O}_2$  表示的组成的正极活性物质。使用该正极活性物质，采用和电池 2 同样的方法制作电池 6。

(电池 7)



除了混合  $Y_2O_3$  以使 Y 相对于 Ni、Mn、Co 和 Y 的总量的比例为 0.3 摩尔 % 以外，采用和电池 3 同样的方法制作具有以  $Li(Ni_{0.1}Mn_{0.4}Co_{0.5})_{0.997}Y_{0.003}O_2$  表示的组成的正极活性物质。使用该正极活性物质，采用和电池 3 同样的方法制作电池 7。

(电池 8)

除了混合  $Y_2O_3$  以使 Y 相对于 Ni、Mn、Co 和 Y 的总量的比例为 0.3 摩尔 % 以外，采用和电池 4 同样的方法制作具有以  $Li(Ni_{0.5}Mn_{0.4}Co_{0.1})_{0.997}Y_{0.003}O_2$  表示的组成的正极活性物质。使用该正极活性物质，采用和电池 4 同样的方法制作电池 8。

(电池 9)

除了使用  $ZrO_2$  取代  $Y_2O_3$  以外，采用和电池 1 同样的方法制作具有以  $Li(Ni_{0.1}Mn_{0.2}Co_{0.7})_{0.95}Zr_{0.05}O_2$  表示的组成的正极活性物质。使用该正极活性物质，采用和电池 1 同样的方法制作电池 9。

(电池 10)

除了使用  $ZrO_2$  取代  $Y_2O_3$  以外，采用和电池 2 同样的方法制作具有以  $Li(Ni_{0.5}Mn_{0.2}Co_{0.3})_{0.95}Zr_{0.05}O_2$  表示的组成的正极活性物质。使用该正极活性物质，采用和电池 2 同样的方法制作电池 10。

(电池 11)

除了使用  $ZrO_2$  取代  $Y_2O_3$  以外，采用和电池 3 同样的方法制作具有以  $Li(Ni_{0.1}Mn_{0.4}Co_{0.5})_{0.95}Zr_{0.05}O_2$  表示的组成的正极活性物质。使用该正极活性物质，采用和电池 3 同样的方法制作电池 11。

(电池 12)

除了使用  $ZrO_2$  取代  $Y_2O_3$  以外，采用和电池 4 同样的方法制作具有以  $Li(Ni_{0.5}Mn_{0.4}Co_{0.1})_{0.95}Zr_{0.05}O_2$  表示的组成的正极活性物质。使用该正极活性物质，采用和电池 4 同样的方法制作电池 12。

(电池 13)

除了使用  $MoO_2$  取代  $Y_2O_3$  以外，采用和电池 1 同样的方法制作具有以  $Li(Ni_{0.1}Mn_{0.2}Co_{0.7})_{0.95}Mo_{0.05}O_2$  表示的组成的正极活性物质。使

用该正极活性物质，采用和电池 1 同样的方法制作电池 13。

(电池 14)

除了使用  $\text{MoO}_2$  取代  $\text{Y}_2\text{O}_3$  以外，采用和电池 2 同样的方法制作具有以  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.3})_{0.95}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_2$  表示的组成的正极活性物质。使用该正极活性物质，采用和电池 2 同样的方法制作电池 14。

(电池 15)

除了使用  $\text{MoO}_2$  取代  $\text{Y}_2\text{O}_3$  以外，采用和电池 3 同样的方法制作具有以  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.5})_{0.95}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_2$  表示的组成的正极活性物质。使用该正极活性物质，采用和电池 3 同样的方法制作电池 15。

(电池 16)

除了使用  $\text{MoO}_2$  取代  $\text{Y}_2\text{O}_3$  以外，采用和电池 4 同样的方法制作具有以  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1})_{0.95}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_2$  表示的组成的正极活性物质。使用该正极活性物质，采用和电池 4 同样的方法制作电池 16。

对以上各电池进行以下的评价。

[评价]

(电池容量)

在  $25^\circ\text{C}$  的环境下，以 1.8A 的恒定电流将各电池充电直到电池电压（充电终止电压）为 4.4V。其中，电池 17、18、H 和 I 的充电终止电压分别设定为 4.25V、4.5V、4.2V 和 4.6V。

接着，将各电池以其充电终止电压充电规定的时间。其中，恒定电流充电和恒定电压充电的总和是 3 小时。

将由上述充电条件得到的充电容量作为“电池容量”示于表 1 中。

(寿命特性)

在  $25^\circ\text{C}$  的环境下，以和上述电池容量的测定条件相同的条件将各电池进行充电后，以 1.8A 的恒定电流放电直到电池电压下降为 2.75V。200 次循环反复这样的充放电。作为百分率值，求出相对于第 1 次循环的放电容量（初期放电容量）的第 200 次循环的放电容量的比例。将得到的值作为“容量维持率”示于表 1 中。另外，从规定的充放电循环结束后

到下次充放电循环开始的暂停时间为 20 分钟。

另外，在表 1 中也表示出在含镍复合氧化物中所含 L 的种类、摩尔比 a、b、1-a-b 和 c 的值以及充电终止电压值。

表 1

	正极活性物质 $\text{Li}_d(\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_{1-a-b})_{1-c}\text{L}_c\text{O}_2$					充电终止电压 (V)	电池容量 (mAh)	容量维持率 (%)
	a	b	1-a-b	元素 L	c			
电池 1	0.1	0.2	0.7	Y	0.05	4.4	1960	82
电池 2	0.5	0.2	0.3	Y	0.05	4.4	1984	80
电池 3	0.1	0.4	0.5	Y	0.05	4.4	1923	79
电池 4	0.5	0.4	0.1	Y	0.05	4.4	1949	80
电池 5	0.1	0.2	0.7	Y	0.003	4.4	1962	79
电池 6	0.5	0.2	0.3	Y	0.003	4.4	1987	78
电池 7	0.1	0.4	0.5	Y	0.003	4.4	1927	79
电池 8	0.5	0.4	0.1	Y	0.003	4.4	1950	80
电池 9	0.1	0.2	0.7	Zr	0.05	4.4	1960	78
电池 10	0.5	0.2	0.3	Zr	0.05	4.4	1990	79
电池 11	0.1	0.4	0.5	Zr	0.05	4.4	1922	77
电池 12	0.5	0.4	0.1	Zr	0.05	4.4	1953	80
电池 13	0.1	0.2	0.7	Mo	0.05	4.4	1956	76
电池 14	0.5	0.2	0.3	Mo	0.05	4.4	1985	77
电池 15	0.1	0.4	0.5	Mo	0.05	4.4	1920	77
电池 16	0.5	0.4	0.1	Mo	0.05	4.4	1949	78
电池 17	0.1	0.2	0.7	Y	0.05	4.25	1931	87
电池 18	0.1	0.2	0.7	Y	0.05	4.5	1980	75
比较电池 A	0	0	1	-	0	4.4	2000	48
比较电池 B	0.05	0.2	0.75	Y	0.05	4.4	1904	73
比较电池 C	0.55	0.2	0.25	Y	0.05	4.4	1992	66
比较电池 D	0.1	0.1	0.8	Y	0.05	4.4	1974	72
比较电池 E	0.1	0.5	0.4	Y	0.05	4.4	1864	53
比较电池 F	0.1	0.2	0.7	-	0	4.4	1956	42
比较电池 G	0.1	0.2	0.7	Y	0.07	4.4	1865	78
比较电池 H	0.1	0.2	0.7	Y	0.05	4.2	1902	88
比较电池 I	0.1	0.2	0.7	Y	0.05	4.6	1990	41

使用作为一般的正极活性物质的  $\text{LiCoO}_2$ 、并且充电终止电压设定为 4.4V 的比较电池 A 显示大的电池容量值。但是，容量维持率显示明显低的值。在比较电池 A 中，充电终止电压通常是 4.2V，但在上述测

定中，将充电终止电压设定为 4.4V。使充电终止电压增加时，配合充电终止电压的增加量，必须增加负极活性物质的量。但是，在比较电池 A 中没有增加负极活性物质的量。因此，存在没有嵌入到负极活性物质中的锂。因此，在比较电池 A 中，使充电终止电压增加时，只能在充放电的初期得到高的电池容量，但循环特性显著下降。

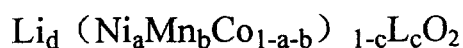
另一方面，在将根据镍量而调整了 L 量的含镍复合氧化物作为正极活性物质使用的电池 1~18 中，电池容量和容量维持率都显示良好的值。

镍的摩尔比 a 为 0.05 的比较电池 B 的电池容量小。摩尔比 a 为 0.55 的比较电池 C 显示小的容量维持率的值。比较电池 C 的容量维持率小被认为是因为不可逆容量变多的缘故。

锰的摩尔比 b 为 0.1 的比较电池 D 显示低的容量维持率的值。可以认为这是因为所含的锰量少，所以不能抑制正极活性物质的膨胀和收缩的缘故。摩尔比 b 为 0.5 的比较电池 E 的电池容量小。另外，容量维持率也显示低的值。可以认为容量维持率这样小是因为锰的溶解析出量多的缘故。

正极活性物质不含钇 (Y) 的比较电池 F 显示低的容量维持率的值。可以认为这是因为不能抑制锰的溶解析出的缘故。钇的摩尔比 c 为 0.07 的比较电池 G 显示低的电池容量值。可以认为这是因为含有钇的杂质残留的缘故。

从以上结果可知，必须将以下式表示的含镍复合氧化物作为正极活性物质使用：



(式中， $0.1 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.2 \leq b \leq 0.4$ 、 $0.003 \leq c \leq 0.05$ 、 $1 \leq d \leq 1.05$ ，L 是选自 Y、Zr 和 Mo 中的至少 1 种。)

再有，在将充电终止电压设定为 4.2V 的比较电池 H 中，不能达到充分的高容量。在将充电终止电压设定为 4.6V 的比较电池 I 中，容量维持率显示明显低的值。从以上结果可知，为了充分地得到本发明的效果，优选将充电终止电压设定为 4.25~4.50V。

## 实施例 2

### (电池 19)

除了将硫酸盐水溶液中所含的 Ni、Mn 和 Co 的摩尔比设定为 1 : 1 : 1 以外, 采用和电池 1 同样的方法制作具有以  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_2$  表示的组成的正极活性物质。使用该正极活性物质, 采用和电池 1 同样的方法制作电池 19。在电池 19 中, 正极活性物质层的密度设定为  $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ 。正极的厚度设定为  $136\ \mu\text{m}$ , 其长度设定为  $661\text{mm}$ 。负极的长度设定为  $703\text{mm}$ 。

### (电池 20)

除了将以 3 : 7 的重量比分别混合电池 19 的正极活性物质和在比较电池 A 中使用的  $\text{LiCoO}_2$  而得到的混合物作为正极活性物质使用以外, 采用和电池 1 同样的方法制作电池 20。在电池 20 中, 正极活性物质层的密度设定为  $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ 。正极的厚度设定为  $135\ \mu\text{m}$ , 其长度设定为  $663\text{mm}$ 。负极的长度设定为  $705\text{mm}$ 。

### (电池 21)

除了将以 3 : 7 的重量比混合在电池 19 中使用的正极活性物质和作为含镁复合氧化物的  $\text{LiCo}_{0.995}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$  而得到的混合物作为正极活性物质使用以外, 采用和电池 20 同样的方法制作电池 21。

除了在氧化钴和碳酸锂的混合物中混合氧化镁以使钴和镁的摩尔比为 0.995 : 0.005 以外, 采用和比较电池 A 的  $\text{LiCoO}_2$  同样的方法制作  $\text{LiCo}_{0.995}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ 。

### (电池 22)

除了将以 3 : 7 的重量比混合电池 19 的正极活性物质和  $\text{LiCo}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$  而得到的混合物作为正极活性物质使用以外, 采用和电池 20 同样的方法制作电池 22。

除了在氧化钴和碳酸锂的混合物中混合氧化镁以使钴和镁的摩尔比为 0.9 : 0.1 以外, 采用和比较电池 A 的  $\text{LiCoO}_2$  同样的方法制作  $\text{LiCo}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$ 。

## (电池 23)

除了将以 3 : 7 的重量比混合电池 19 的正极活性物质和  $\text{LiCo}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_2$  而得到的混合物作为正极活性物质使用以外, 采用和电池 20 同样的方法制作电池 23。

除了在氧化钴和碳酸锂的混合物中混合氧化镁以使钴和镁的摩尔比为 0.85 : 0.15 以外, 采用和比较电池 A 的  $\text{LiCoO}_2$  同样的方法制作  $\text{LiCo}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_2$ 。

## (电池 24~26)

除了将电池 19 的正极活性物质  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_2$  和  $\text{LiCo}_{0.995}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$  的重量比设定为 2.5 : 7.5、5 : 5 或 5.5 : 4.5 以外, 采用和电池 22 同样的方法制作电池 24~26。

对以上各电池采用和实施例 1 同样的方法测定电池容量和容量维持率。在这些测定中, 充电终止电压设定为 4.4V。结果如表 2 所示。在表 2 中, 也表示出在含镍复合氧化物中所含 L 的种类、摩尔比 a、b、1-a-b 和 c 的值、相对于在含镁复合氧化物中所含镁和钴的总量的镁的摩尔比 x 的值以及 A/(A+B) 的比值。

表 2

	活性物质(A)					活性物质(B)	A/(A+B) 的比值	电池容量 (mAh)	容量维 持率 (%)
	$\text{Li}_d(\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_{1-a-b})_{1-c}\text{L}_c\text{O}_2$					$\text{Li}_d\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$			
	a	b	1-a-b	元素 L	c	x			
电池 19	1/3	1/3	1/3	Y	0.05	-	-	1963	81
电池 20	1/3	1/3	1/3	Y	0.05	0	0.3	1976	76
电池 21	1/3	1/3	1/3	Y	0.05	0.005	0.3	1974	84
电池 22	1/3	1/3	1/3	Y	0.05	0.1	0.3	1971	82
电池 23	1/3	1/3	1/3	Y	0.05	0.15	0.3	1936	81
电池 24	1/3	1/3	1/3	Y	0.05	0.1	0.25	1928	80
电池 25	1/3	1/3	1/3	Y	0.05	0.1	0.5	1980	81
电池 26	1/3	1/3	1/3	Y	0.05	0.1	0.55	1935	79

从电池 19、电池 21 和电池 22 的比较可知, 通过将如上所述的含镍复合氧化物和以  $\text{Li}_d\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  ( $0.005 \leq x \leq 0.1$  和  $1 \leq d \leq 1.05$ ) 表示

的含镁复合氧化物的混合物作为正极活性物质使用，可以看到电池容量有些微变高的倾向。上述含镍复合氧化物的真密度低，但含镁复合氧化物的真密度高。因此，通过使用它们的混合物，可以有效地提高正极容量。其中，将含镍复合氧化物和不含镁的复合氧化物的混合物作为正极活性物质使用的电池 20 显示低的容量维持率的值。另外，在含有镁量多的含镁复合氧化物的电池 23 中，电池容量显示小的值。镁量如果增多，就会产生不能进入到构成活性物质的晶体结构内的 Mg。这样的 Mg 变成 MgO，不能参与充放电反应。由于活性物质的重量也包括 MgO 的重量，所以，MgO 的量如果增多，能量密度就变小。因此，可以认为电池容量变小。

从电池 21 和 25、电池 24 和 26 的比较可知，含镍复合氧化物的重量 A 和含镁复合氧化物的重量 B 优选满足  $0.3 \leq A / (A+B) \leq 0.5$ 。在含镁复合氧化物的量过剩的电池 24 中，可以认为，因为含有镁的活性物质的理论容量比含镍复合氧化物的理论容量小，所以电池容量显示小的值。在含镍复合氧化物的量过剩的电池 26 中，可以认为，因为含镍复合氧化物的真密度比含镁复合氧化物的真密度小，所以电池容量显示小的值。

根据本发明，可以提供即使在通过提高充电终止电压而使电池容量增加的情况下，寿命特性也得到了提高的非水电解液二次电池。这样的非水电解液二次电池可以用作各种用途的电源。