

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
H01M 4/48
H01M 4/58 H01M 4/62
H01M 10/40



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410003971.8

[43] 公开日 2004 年 8 月 18 日

[11] 公开号 CN 1521875A

[22] 申请日 2004.2.12
[21] 申请号 200410003971.8
[30] 优先权
 [32] 2003. 2.12 [33] JP [31] 33374/2003
[71] 申请人 松下电器产业株式会社
 地址 日本大阪府门真市
[72] 发明人 高辻秀保 大河内正也 喜多洋介
 田中亮一 渡边庄一郎

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
 代理人 郭 煜 庞立志

权利要求书 1 页 说明书 19 页 附图 1 页

[54] 发明名称 锂离子二次电池
[57] 摘要

一种锂离子二次电池用的正极活性物质，其是化学式 $\text{Li}_a(\text{Co}_{1-x-y}\text{Mg}_x\text{Al}_y)_b\text{M}_z\text{O}_c$ 表示的含锂复合氧化物，其中式中的 M 是选自 Na 和 K 的至少 1 种元素；式中的 a、b、c、x、y 和 z 分别满足 $0 \leq a \leq 1.05$ 、 $0.005 \leq x \leq 0.15$ 、 $0.0001 \leq y \leq 0.01$ 、 $0.0002 \leq z \leq 0.008$ 、 $0.85 \leq b \leq 1.1$ 和 $1.8 \leq c \leq 2.1$ 。由此，锂离子二次电池的高温保存特性和安全性提高。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种锂离子二次电池，其特征在于，具备含有正极活性物质和导电材料和粘结剂的正极、负极和非水电解质，所述正极活性物质由化学式 $\text{Li}_a(\text{Co}_{1-x-y}\text{Mg}_x\text{Al}_y)_b\text{M}_z\text{O}_c$ 表示的含锂复合氧化物构成，其中式中的 M 是选自 Na 和 K 的至少 1 种元素；式中的 a、b、c、x、y 和 z 分别满足 $0 \leq a \leq 1.05$ 、 $0.005 \leq x \leq 0.15$ 、 $0.0001 \leq y \leq 0.01$ 、 $0.0002 \leq z \leq 0.008$ 、 $0.85 \leq b \leq 1.1$ 和 $1.8 \leq c \leq 2.1$ 。

2. 根据权利要求 1 记载的锂离子二次电池，上述粘结剂是平均分子量 150000-350000 的聚偏二氟乙烯。

锂离子二次电池

技术领域

- 5 本发明涉及锂离子二次电池，特别是涉及正极的改良。

背景技术

现在，锂离子二次电池的正极活性物质主要使用钴酸锂 (LiCoO_2) 类的含锂复合氧化物。 LiCoO_2 由于在容量、安全性等诸特性上有极限，因此通过用其他元素置换一部分钴 (Co)，来谋求特性提高。

- 10 例如，在特开平 6-168722 号公报中提出了通过用镁 (Mg) 置换 LiCoO_2 的一部分 Co，来使循环特性提高的方案。另外，在特开 2002-203553 号公报中提出了下述方案：通过用从铝 (Al)、铬 (Cr)、钒 (V)、锰 (Mn) 和铁 (Fe) 中选择的至少一种、和从镁 (Mg) 和钙 (Ca) 中选择的至少一种这两者置换 LiCoO_2 的一部分，来使电池容量提高，
15 且抑制过充电时电池温度的上升。

另外，特开 2000-123834 号公报提出了下述方案：使用纯度高的原料，使在制造时混入的杂质铁 (Fe)、铜 (Cu)、钠 (Na)、硅 (Si) 和镍 (Ni) 的浓度分别为 0.03%、0.005%、0.1%、0.1% 和 0.15% 以下，来抑制初期容量的降低。

- 20 相对于此，本发明人为了提高电池容量、以及电池对内部短路和过充电时的安全性，进行了用少量的 Mg 和微量的 Al 置换一部分 Co 的研究。

- 可是，用少量的 Mg 和微量的 Al 置换了一部分 Co 的 LiCoO_2 有下述缺点：即，由于在高温保存时 Mg 溶出，从而保存特性降低，或者产生
25 大量的 CO 或 CO_2 等气体等。

- 本发明人悉心研究的结果查明：制造过程的原材料等所含的杂质之中，钠 (Na) 和钾 (K) 即使微量也对上述问题造成很大的影响。钠和钾某种程度地在晶体结构内于 Co 位点进行置换时，晶体结构稳定化，高温保存后的 Mg 的溶出被抑制。可是，其量过多时，生成钠和钾
30 的氧化物，产生 O_2 气体。

通过使用纯度高的原材料，可以降低杂质的量。对于钠和钾的含量，由于上述理由而应存在合适的范围。可是，如果是作为杂质所含

的范围的量，则晶体结构不稳定化。

因此，本发明是解决上述现有问题的发明，其目的在于，在用少量的 Mg 和微量的 Al 置换了 LiCoO_2 中的一部分 Co 的正极活性物质中，通过使用高纯度的原材料，且另行添加给定量的钠盐和钾盐，使正极活性物质中的钠和钾的含量最佳化，来提供高温保存特性和安全性优良的锂离子二次电池。

发明内容

本发明的锂离子二次电池，其特征在于，具备含有正极活性物质和导电材料和粘结剂的正极、负极和非水电解质，所述正极活性物质由化学式 $\text{Li}_a(\text{Co}_{1-x-y}\text{Mg}_x\text{Al}_y)_b\text{M}_z\text{O}_c$ (式中的 M 是选自 Na 和 K 的至少 1 种元素。式中的 a、b、c、x、y 和 z 分别满足 $0 \leq a \leq 1.05$ 、 $0.005 \leq x \leq 0.15$ 、 $0.0001 \leq y \leq 0.01$ 、 $0.0002 \leq z \leq 0.008$ 、 $0.85 \leq b \leq 1.1$ 和 $1.8 \leq c \leq 2.1$) 表示的含锂复合氧化物构成。

上述粘结剂优选平均分子量 150000-350000 的聚偏二氟乙烯。

本发明的锂离子二次电池，通过将构成正极活性物质即含锂复合氧化物中的晶体结构的 Co 原子的一部分置换成 Na 或 K 原子，从而使晶体结构稳定化，并能抑制高温保存时引起的 Mg 向电解质中的溶出，抑制保存特性的降低。可是，当表示 Na 或 K 含量的 z 不到 0.0002 时，得不到这样的效果。当 z 超过 0.008 时，保存时的 O_2 气发生量变多。本发明通过主原料使用高纯度的物质，使控制 Na 或 K 的添加量成为可能，从而能够确实地得到上述效果。

附图说明

图 1 是剖开本发明实施例的方形锂离子二次电池的一部分的斜视图。

具体实施方式

本发明具有下述特征：作为锂离子二次电池的正极活性物质，使用化学式 $\text{Li}_a(\text{Co}_{1-x-y}\text{Mg}_x\text{Al}_y)_b\text{M}_z\text{O}_c$ (式中的 M 是选自 Na 和 K 的至少 1 种元素。式中的 a、b、c、x、y 和 z 分别满足 $0 \leq a \leq 1.05$ 、 $0.005 \leq x \leq 0.15$ 、 $0.0001 \leq y \leq 0.01$ 、 $0.0002 \leq z \leq 0.008$ 、 $0.85 \leq b \leq 1.1$ 和 $1.8 \leq c \leq 2.1$) 表示的含锂复合氧化物。

这样，通过在含锂复合氧化物的晶体结构内以合适的比例存在 Na 和 K，来抑制高温保存时 Mg 向电解液中的溶出，抑制保存特性的降低。

当 a 超过 1.05 时, 生成 Li_2O 或 Li_2CO_3 等, 其分解, 产生 O_2 或 CO_2 等气体。

当 b 不到 0.85 时, 晶体结构的稳定化变得不充分, 循环特性降低。另外, 当 b 超过 1.1 时, 生成 CoCO_3 , 产生 CO_2 等气体。

- 5 当 c 不到 1.8 时, 成为氧缺损型的晶体结构, 晶体结构的稳定化变得不充分, 循环特性降低。另一方面, 当 c 超过 2.1 时, 产生 O_2 气体。

- 10 表示镁量的 x 不到 0.005 的场合, 含锂复合氧化物的晶体结构的稳定化变得不充分。因此, 当反复充放电时, 内部电阻增大, 循环特性大幅度降低。另一方面, 当 x 超过 0.15 时, 在高温保存时, 伴随 MgO 的生成, 大量产生 O_2 气体, 从而电池膨胀, 充放电循环特性降低。

- 15 表示铝量的 y 不到 0.0001 的场合, 含锂复合氧化物的晶体结构的稳定化变得不充分。因此, 当反复充放电时, 内部电阻增大, 循环特性大幅度降低。另一方面, 当 y 超过 0.01 时, 活性物质的充电容量和放电容量降低, 或者活性物质粒子的堆积密度降低, 电极的容量降低。

- 20 表示钠或钾量的 z 不到 0.0002 的场合, 含锂复合氧化物的晶体结构的稳定化变得不充分。因此, 当在高温下保存电池时, Mg 在电解液中溶出, 容量降低。另一方面, 当 z 超过 0.008 时, 由于生成钠和钾的氧化物, 使得 O_2 气体发生量变多, 因此电池膨胀, 保存前后的电池厚度变化变大。

- 25 正极活性物质, 例如通过在氧化环境下, 在高温下烧结锂盐、镁盐、铝盐、钴盐、钠盐和钾盐而得到。对于锂盐, 可使用高纯度的公知的盐, 特别优选使用高纯度的碳酸锂。对于镁盐, 可使用高纯度的公知的盐, 特别优选使用高纯度的硫酸镁。对于钴盐, 可使用公知的盐, 特别优选使用硫酸钴。另外, 由于作为杂质不怎么含有碱金属, 因此作为钴盐可以使用普通工业级纯度的盐。作为钠盐和钾盐, 可使用公知的盐, 特别优选使用碳酸盐。

对于正极, 例如可以通过在由 Ni 等金属箔等构成的集电体上涂布正极合剂后, 轧制, 干燥而得到。

- 30 上述正极合剂使用混合了上述正极活性物质、和以往使用的导电材料、粘结剂以及分散剂等的物质。

上述导电材料优选炭黑、石墨粉末和碳纤维等。

上述粘结剂可以使用热塑性树脂、热固性树脂中的任意一种。另外，也可以组合它们进行使用。在这些之中，优选聚偏二氟乙烯（以下表示为 PVdF）、聚四氟乙烯（以下表示为 PTFE），特别优选 PVdF。

进而，特别优选平均分子量 150000-350000 的 PVdF。使用分子量 5 150000 以上的 PVdF 的场合，正极合剂的结合强度提高，即使微量也可得到充分的强度。其次，由于有绝缘性的粘结剂的量为少量即可，因此可以得到内部电阻降低，电池的负载特性提高，循环特性提高这一协同效果。可是，当 PVdF 的平均分子量超过 350000 时，负载特性降低，循环特性变得容易降低。

10 上述分散剂能够使用水系分散剂和 N-甲基-2-吡咯烷酮等有机系分散剂。

对于上述负极，例如通过在由 Cu 等金属箔等构成的集电体上涂布负极合剂后，轧制，干燥而得到。

上述负极合剂使用混合了负极活性物质、粘结剂以及分散剂等的 15 物质。另外，粘结剂和分散剂可使用与正极同样的物质。

作为上述负极活性物质，优选碳材料。作为此碳材料，优选由石墨的核粒子和被覆上述核粒子表面至少一部分的非晶碳构成的复合材料。当使用这种材料时，即使镁从正极溶出，但由于镁进入到表面的非晶碳中，因此镁插入到石墨的层间，能够防止负极特性劣化。为此， 20 高温保存后的容量降低进一步得到改善。

正极和负极为片状的场合，合剂层优选设在集电体的两面，一个面的合剂层可以由多个层构成。除了合剂层以外，还可以有不含活性物质的保护层、在集电体上的底涂层、或者在合剂层间的中间层等。

非水电解质使用含锂盐的非水溶剂。非水溶剂例如可以使用环状 25 碳酸酯类、链状碳酸酯类等以往在锂二次电池中使用的物质。另外，在非水电解质中还可以进一步添加以往公知的添加剂。

对于锂盐，可以单独使用 LiBF_4 、 LiPF_6 等或者使用将它们混合的物质。其中，优选单独使用 LiPF_6 。非水电解质中所含的锂盐的浓度没有特别限定，但优选为 0.2-2mol/L，更优选为 0.5-1.5mol/L。

30 下面，具体说明本发明的实施例。

实施例 1

采用以下方法制作图 1 所示的方形锂离子二次电池。图 1 是剖开

本发明的方形锂离子二次电池的一部分的斜视图。

(1) 正极活性物质的调制

用滴定管, 将含 0.947mol/L 的硫酸钴、0.05mol/L 的硫酸镁(纯度 99.999%)、和 0.003mol/L 的硫酸铝(纯度 99.999%)的水溶液连续供给反应槽。在常温下, 一边滴加此水溶液, 一边搅拌后, 用 NaOH 中和, 合成由 $\text{Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}(\text{OH})_2$ 构成的氢氧化物作为前体。另外, 在材料的调制中, 使用具有小数点以后 4 位精度的电子天平。

将此前体、碳酸锂(纯度 99.999%)和碳酸钠(纯度 99.999%)混合, 使 Li、Co、Mg、Al 和 Na 的摩尔比为 1: 0.947: 0.05: 0.003: 0.001, 即, 使得到的正极活性物质的组成为 $\text{Li Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$ 。然后, 在 600℃预烧结此混合物 10 小时后, 粉碎。接着, 在 900℃再次烧结粉碎的烧结物 10 小时后, 粉碎, 分级, 得到粉末状的正极活性物质。其中, 关于正极活性物质中各元素的含量, 为了准确地知道微量添加的成分和作为杂质所含的成分的总量, 采用 ICP 发光分析法测定正极活性物质中的各元素的浓度。结果, Mg 为 12500ppm、Al 为 840ppm、Na 为 240ppm、K 为 5ppm。由此分析值决定 Co 的值, 使中心过渡金属的总和达到 1, 将正极活性物质的组成特定为 $\text{Li Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$ 。

(2) 正极的制作

将上面得到的正极活性物质 100 重量份、作为导电材料的乙炔黑 1.5 重量份、以及作为粘结剂的平均分子量 300000 的聚偏二氟乙烯(PVdF) 2 重量份加到 N-甲基-2-吡咯烷酮溶液中, 搅拌·混合, 得到糊状的正极合剂。将此正极合剂涂布到由厚度 15 μm 的铝箔构成的集电体的两面, 干燥后, 轧制, 将它剪切成给定的尺寸, 制成正极。

(3) 负极的制作

加入作为负极活性物质的平均粒径 20 μm 的鳞片状石墨 100 重量份、作为增粘剂的羧甲基纤维素水溶液按树脂成分计 1 重量份、作为粘结剂的苯乙烯-丁二烯橡胶 2 重量份, 搅拌·混合, 得到糊状的负极合剂。将此负极合剂涂布到由厚度 10 μm 的铜箔构成的集电体的两面, 干燥后, 轧制, 将它剪切成给定的尺寸, 制成负极。

(4) 电池的组装

将上面得到的正极和负极通过由厚度 20 μm 的微多孔性聚乙烯构成的隔板卷绕成扁平的涡旋状, 得到电极组 1。其次, 在正极和负极上

- 分别焊接正极引线 2 和负极引线 3 的端部。在电极组 1 的上部安装聚乙烯树脂制的绝缘圈（未图示出）后，放置于铝制的电池壳 4 内。将正极引线 2 的另一端点焊在铝制的封口板 5 的周边部。将负极引线 3 的另一端点焊在位于封口板 5 中央部的镍制的负极端子 6 的下部上。
- 5 激光焊接电池壳 4 的开口端部与封口板 5 后，从注入口向电池壳 4 内注入给定量的非水电解质。另外，非水电解质通过在由体积比 3: 5: 2 的碳酸亚乙酯、碳酸乙基甲基酯、和碳酸二乙基酯构成的混合溶剂中以 0.9mol/L 的浓度溶解 LiPF_6 得到。然后，用铝制的封栓 7 塞住注入口，用激光将封栓 7 焊接于封口板 5 上，制作图 1 所示的结构
- 10 的方形锂离子二次电池（以下表示为电池）1A。此电池的设计容量为 680mAh，电池的尺寸为厚度 5.2mm、宽度 34mm、高度 36mm。

实施例 2

- 除了使用含 0.992mol/L 的硫酸钴、0.005mol/L 的硫酸镁（纯度 99.999%）、和 0.003mol/L 的硫酸铝（纯度 99.999%）的水溶液以外，
- 15 采用与实施例 1 同样的方法合成由 $\text{Co}_{0.992}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.003}(\text{OH})_2$ 构成的氢氧化物作为前体。其次，混合此前体、碳酸锂和碳酸钠，使 Li、Co、Mg、Al 和 Na 的摩尔比为 1: 0.992: 0.005: 0.003: 0.001，即，使得到的正极活性物质的组成为 $\text{Li}(\text{Co}_{0.992}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.001})\text{O}_2$ ，除此以外，采用与实施例 1 同样的方法得到粉末状的正极活性物质。然后，采用
- 20 ICP 发光分析法测定正极活性物质中各元素的浓度，结果 Mg 为 1240ppm、Al 为 838ppm、Na 为 240ppm、K 为 5ppm。由此分析值决定 Co 的值，使中心过渡金属的总和达到 1，将正极活性物质的组成特定为 $\text{LiCo}_{0.992}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$ 。

- 除了使用此正极活性物质以外，采用与实施例 1 同样的方法制作
- 25 电池 2A。

实施例 3

- 除了使用含 0.847mol/L 的硫酸钴、0.150mol/L 的硫酸镁（纯度 99.999%）、和 0.003mol/L 的硫酸铝（纯度 99.999%）的水溶液以外，采用与实施例 1 同样的方法合成由 $\text{Co}_{0.847}\text{Mg}_{0.15}\text{Al}_{0.003}(\text{OH})_2$ 构成的氢氧化物作为前体。混合此前体、碳酸锂和碳酸钠，使 Li、Co、Mg、Al 和 Na 的摩尔比为 1: 0.847: 0.15: 0.003: 0.001，即，使得到的正极
- 30 活性物质的组成为 $\text{LiCo}_{0.847}\text{Mg}_{0.15}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$ ，除此以外，采用与实

施例 1 同样的方法得到粉末状的正极活性物质。

然后, 采用 ICP 发光分析法测定正极活性物质中各元素的浓度, 结果 Mg 为 37500ppm、Al 为 841ppm、Na 为 240ppm、K 为 5ppm。由此分析值决定 Co 的值, 使中心过渡金属的总和达到 1, 将正极活性物质的组成特定为 $\text{Li Co}_{0.8471}\text{Mg}_{0.1499}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$ 。

除了使用此正极活性物质以外, 采用与实施例 1 同样的方法制作电池 3A。

实施例 4

除了使用含 0.9499mol/L 的硫酸钴、0.05mol/L 的硫酸镁 (纯度 99.999%)、和 0.0001mol/L 的硫酸铝 (纯度 99.999%) 的水溶液以外, 采用与实施例 1 同样的方法合成由 $\text{Co}_{0.9499}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.0001}(\text{OH})_2$ 构成的氢氧化物作为前体。混合此前体、碳酸锂和碳酸钠, 使 Li、Co、Mg、Al 和 Na 的摩尔比为 1: 0.9499: 0.05: 0.0001: 0.001, 即, 使得到的正极活性物质的组成为 $\text{Li Co}_{0.9499}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.0001}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$, 除此以外, 采用与实施例 1 同样的方法得到粉末状的正极活性物质。

然后, 采用 ICP 发光分析法测定正极活性物质中各元素的浓度, 结果 Mg 为 12600ppm、Al 为 14ppm、Na 为 235ppm、K 为 5ppm。由此分析值决定 Co 的值, 使中心过渡金属的总和达到 1, 将正极活性物质的组成特定为 $\text{Li Co}_{0.9495}\text{Mg}_{0.0504}\text{Al}_{0.0001}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$ 。

除了使用此正极活性物质以外, 采用与实施例 1 同样的方法制作电池 4A。

实施例 5

除了使用含 0.9495mol/L 的硫酸钴、0.05mol/L 的硫酸镁 (纯度 99.999%)、和 0.0005mol/L 的硫酸铝 (纯度 99.999%) 的水溶液以外, 采用与实施例 1 同样的方法合成由 $\text{Co}_{0.9495}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.0005}(\text{OH})_2$ 构成的氢氧化物作为前体。混合此前体、碳酸锂和碳酸钠, 使 Li、Co、Mg、Al 和 Na 的摩尔比为 1: 0.9495: 0.05: 0.0005: 0.001, 即, 使得到的正极活性物质的组成为 $\text{Li Co}_{0.9495}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.0005}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$, 除此以外, 采用与实施例 1 同样的方法得到粉末状的正极活性物质。

然后, 采用 ICP 发光分析法测定正极活性物质中各元素的浓度, 结果 Mg 为 12500ppm、Al 为 142ppm、Na 为 243ppm、K 为 5ppm。由此分析值决定 Co 的值, 使中心过渡金属的总和达到 1, 将正极活性物质

的组成特定为 $\text{Li Co}_{0.9495}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.0005}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$ 。

除了使用此正极活性物质以外，采用与实施例 1 同样的方法制作电池 5A。

实施例 6

- 5 除了使用含 0.945mol/L 的硫酸钴、0.05mol/L 的硫酸镁（纯度 99.999%）、和 0.005mol/L 的硫酸铝（纯度 99.999%）的水溶液以外，采用与实施例 1 同样的方法合成由 $\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}(\text{OH})_2$ 构成的氢氧化物作为前体。混合此前体、碳酸锂和碳酸钠，使 Li、Co、Mg、Al 和 Na 的摩尔比为 1: 0.945: 0.05: 0.005: 0.001，即，使得到的正极
- 10 活性物质的组成为 $\text{Li Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$ ，除此以外，采用与实施例 1 同样的方法得到粉末状的正极活性物质。

- 然后，采用 ICP 发光分析法测定正极活性物质中各元素的浓度，结果 Mg 为 12600ppm、Al 为 1390ppm、Na 为 245ppm、K 为 5ppm。由此分析值决定 Co 的值，使中心过渡金属的总和达到 1，将正极活性物
- 15 质的组成特定为 $\text{Li Co}_{0.9446}\text{Mg}_{0.0504}\text{Al}_{0.005}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$ 。

除了使用此正极活性物质以外，采用与实施例 1 同样的方法制作电池 6A。

实施例 7

- 除了使用含 0.94mol/L 的硫酸钴、0.05mol/L 的硫酸镁（纯度 99.999%）、和 0.01mol/L 的硫酸铝（纯度 99.999%）的水溶液以外，
- 20 采用与实施例 1 同样的方法合成由 $\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}(\text{OH})_2$ 构成的氢氧化物作为前体。混合此前体、碳酸锂和碳酸钠，使 Li、Co、Mg、Al 和 Na 的摩尔比为 1: 0.94: 0.05: 0.01: 0.001，即，使正极活性物质的组成为 $\text{Li Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$ ，除此以外，采用与实施例 1 同样的
- 25 方法得到粉末状的正极活性物质。

然后，采用 ICP 发光分析法测定正极活性物质中各元素的浓度，结果 Mg 为 12500ppm、Al 为 2800ppm、Na 为 245ppm、K 为 5ppm。由此分析值决定 Co 的值，使中心过渡金属的总和达到 1，将正极活性物质的组成特定为 $\text{Li Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$ 。

- 30 除了使用此正极活性物质以外，采用与实施例 1 同样的方法制作电池 7A。

实施例 8

除了使用含 0.947mol/L 的硫酸钴、0.05mol/L 的硫酸镁（纯度 99.999%）、和 0.003mol/L 的硫酸铝（纯度 99.999%）的水溶液以外，采用与实施例 1 同样的方法合成由 $\text{Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}(\text{OH})_2$ 构成的氢氧化物作为前体。混合此前体、碳酸锂和碳酸钠，使 Li、Co、Mg、Al 和 Na 的摩尔比为 1: 0.947: 0.05: 0.003: 0.0002，即，使得到的正极活性物质的组成为 $\text{Li Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.0002}\text{O}_2$ ，除此以外，采用与实施例 1 同样的方法得到粉末状的正极活性物质。

然后，采用 ICP 发光分析法测定正极活性物质中各元素的浓度，结果 Mg 为 12490ppm、Al 为 842ppm、Na 为 48ppm、K 为 5ppm。由此分析值决定 Co 的值，使中心过渡金属的总和达到 1，将正极活性物质的组成特定为 $\text{Li Co}_{0.9471}\text{Mg}_{0.0499}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.0002}\text{O}_2$ 。

除了使用此正极活性物质以外，采用与实施例 1 同样的方法制作电池 8A。

实施例 9

除了使用含 0.947mol/L 的硫酸钴、0.05mol/L 的硫酸镁（纯度 99.999%）、和 0.003mol/L 的硫酸铝（纯度 99.999%）的水溶液以外，采用与实施例 1 同样的方法合成由 $\text{Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}(\text{OH})_2$ 构成的氢氧化物作为前体。混合此前体、碳酸锂和碳酸钠，使 Li、Co、Mg、Al 和 Na 的摩尔比为 1: 0.947: 0.05: 0.003: 0.008，即，使得到的正极活性物质的组成为 $\text{Li Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.008}\text{O}_2$ ，除此以外，采用与实施例 1 同样的方法得到粉末状的正极活性物质。

然后，采用 ICP 发光分析法测定正极活性物质中各元素的浓度，结果 Mg 为 12510ppm、Al 为 840ppm、Na 为 1900ppm、K 为 6ppm。由此分析值决定 Co 的值，使中心过渡金属的总和达到 1，将正极活性物质的组成特定为 $\text{Li Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.008}\text{O}_2$ 。

除了使用此正极活性物质以外，采用与实施例 1 同样的方法制作电池 9A。

实施例 10

除了使用含 0.947mol/L 的硫酸钴、0.05mol/L 的硫酸镁（纯度 99.999%）、和 0.003mol/L 的硫酸铝（纯度 99.999%）的水溶液以外，采用与实施例 1 同样的方法合成由 $\text{Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}(\text{OH})_2$ 构成的氢氧化物作为前体。混合此前体、碳酸锂和碳酸钾，使 Li、Co、Mg、Al 和

K的摩尔比为 1: 0.9447: 0.05: 0.003: 0.0002, 即, 使得到的正极活性物质的组成为 $\text{Li Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{K}_{0.0002}\text{O}_2$, 除此以外, 采用与实施例 1 同样的方法得到粉末状的正极活性物质。

- 5 然后, 采用 ICP 发光分析法测定正极活性物质中各元素的浓度, 结果 Mg 为 12520ppm、Al 为 842ppm、Na 为 5ppm、K 为 80ppm。由此分析值决定 Co 的值, 使中心过渡金属的总和达到 1, 将正极活性物质的组成特定为 $\text{Li Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{K}_{0.0002}\text{O}_2$ 。

除了使用此正极活性物质以外, 采用与实施例 1 同样的方法制作电池 10A。

10 实施例 11

- 除了使用含 0.947mol/L 的硫酸钴、0.05mol/L 的硫酸镁 (纯度 99.999%)、和 0.003mol/L 的硫酸铝 (纯度 99.999%) 的水溶液以外, 采用与实施例 1 同样的方法合成由 $\text{Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}(\text{OH})_2$ 构成的氢氧化物作为前体。混合此前体、碳酸锂和碳酸钾, 使 Li、Co、Mg、Al 和
15 K 的摩尔比为 1: 0.947: 0.05: 0.003: 0.008, 即, 使正极活性物质的组成为 $\text{Li Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{K}_{0.008}\text{O}_2$, 除此以外, 采用与实施例 1 同样的方法得到粉末状的正极活性物质。

- 然后, 采用 ICP 发光分析法测定正极活性物质中各元素的浓度, 结果 Mg 为 12500ppm、Al 为 842ppm、Na 为 6ppm、K 为 3230ppm。由
20 此分析值决定 Co 的值, 使中心过渡金属的总和达到 1, 将正极活性物质的组成特定为 $\text{Li Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{K}_{0.008}\text{O}_2$ 。

除了使用此正极活性物质以外, 采用与实施例 1 同样的方法制作电池 11A。

实施例 12

- 25 除了作为正极的粘结剂使用平均分子量为 150000 的 PVdF 以外, 采用与实施例 1 同样的方法制作电池 12A。

实施例 13

除了作为正极的粘结剂使用平均分子量为 100000 的 PVdF 以外, 采用与实施例 1 同样的方法制作电池 13A。

30 实施例 14

除了作为正极的粘结剂使用平均分子量为 400000 的 PVdF 以外, 采用与实施例 1 同样的方法制作电池 14A。

比较例 1

除了使用含 0.987mol/L 的硫酸钴、0.003mol/L 的硫酸铝（纯度 99.999%）的水溶液以外，采用与实施例 1 同样的方法合成由 $\text{Co}_{0.997}\text{Al}_{0.003}(\text{OH})_2$ 构成的氢氧化物作为前体。混合此前体、碳酸锂和碳酸钠，使 Li、Co、Al 和 Na 的摩尔比为 1: 0.997: 0.003: 0.001，即，使得到的正极活性物质的组成为 $\text{Li Co}_{0.997}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$ ，除此以外，采用与实施例 1 同样的方法得到粉末状的正极活性物质。

然后，采用 ICP 发光分析法测定正极活性物质中各元素的浓度，结果 Mg 为 6ppm、Al 为 842ppm、Na 为 241ppm、K 为 5ppm。由此分析值决定 Co 的值，使中心过渡金属的总和达到 1，将正极活性物质的组成特定为 $\text{Li Co}_{0.997}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$ 。

除了使用此正极活性物质以外，采用与实施例 1 同样的方法制作电池 1B。

比较例 2

除了使用含 0.797mol/L 的硫酸钴、0.2mol/L 的硫酸镁（纯度 99.999%）、和 0.003mol/L 的硫酸铝（纯度 99.999%）的水溶液以外，采用与实施例 1 同样的方法合成由 $\text{Co}_{0.797}\text{Mg}_{0.2}\text{Al}_{0.003}(\text{OH})_2$ 构成的氢氧化物作为前体。混合此前体、碳酸锂和碳酸钠，使 Li、Co、Mg、Al 和 Na 的摩尔比为 1: 0.797: 0.2: 0.003: 0.001，即，使得到的正极活性物质的组成为 $\text{Li Co}_{0.797}\text{Mg}_{0.2}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$ ，除此以外，采用与实施例 1 同样的方法得到粉末状的正极活性物质。

然后，采用 ICP 发光分析法测定正极活性物质中各元素的浓度，结果 Mg 为 50000ppm、Al 为 841ppm、Na 为 243ppm、K 为 6ppm。由此分析值决定 Co 的值，使中心过渡金属的总和达到 1，将正极活性物质的组成特定为 $\text{Li Co}_{0.7972}\text{Mg}_{0.1998}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$ 。

除了使用此正极活性物质以外，采用与实施例 1 同样的方法制作电池 2B。

比较例 3

除了使用含 0.95mol/L 的硫酸钴、0.05mol/L 的硫酸镁（纯度 99.999%）的水溶液以外，采用与实施例 1 同样的方法合成由 $\text{Co}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}(\text{OH})_2$ 构成的氢氧化物作为前体。混合此前体、碳酸锂和碳酸钠，使 Li、Co、Mg 和 Na 的摩尔比为 1: 0.95: 0.05: 0.001，即，

使得到的正极活性物质的组成为 $\text{Li Co}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$ ，除此以外，采用与实施例 1 同样的方法得到粉末状的正极活性物质。

然后，采用 ICP 发光分析法测定正极活性物质中各元素的浓度，结果 Mg 为 12500ppm、Al 为 4ppm、Na 为 240ppm、K 为 5ppm。由此分析值决定 Co 的值，使中心过渡金属的总和达到 1，将正极活性物质的组成特定为 $\text{Li Co}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$ 。

除了使用此正极活性物质以外，采用与实施例 1 同样的方法制作电池 3B。

比较例 4

除了使用含 0.9mol/L 的硫酸钴、0.05mol/L 的硫酸镁（纯度 99.999%）、和 0.05mol/L 的硫酸铝（纯度 99.999%）的水溶液以外，采用与实施例 1 同样的方法合成由 $\text{Co}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 构成的氢氧化物作为前体。混合此前体、碳酸锂和碳酸钠，使 Li、Co、Mg、Al 和 Na 的摩尔比为 1: 0.9: 0.05: 0.05: 0.001，即，使得到的正极活性物质的组成为 $\text{Li Co}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$ ，除此以外，采用与实施例 1 同样的方法得到粉末状的正极活性物质。

然后，采用 ICP 发光分析法测定正极活性物质中各元素的浓度，结果 Mg 为 12510ppm、Al 为 13900ppm、Na 为 244ppm、K 为 5ppm。由此分析值决定 Co 的值，使中心过渡金属的总和达到 1，将正极活性物质的组成特定为 $\text{Li Co}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$ 。

除了使用此正极活性物质以外，采用与实施例 1 同样的方法制作电池 4B。

比较例 5

除了使用含 0.947mol/L 的硫酸钴、0.05mol/L 的硫酸镁（纯度 99.999%）、和 0.003mol/L 的硫酸铝（纯度 99.999%）的水溶液以外，采用与实施例 1 同样的方法合成由 $\text{Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}(\text{OH})_2$ 构成的氢氧化物作为前体。混合此前体和碳酸锂，使 Li、Co、Mg 和 Al 的摩尔比为 1: 0.947: 0.05: 0.003，即，使得到的正极活性物质的组成为 $\text{Li Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{O}_2$ ，除此以外，采用与实施例 1 同样的方法得到粉末状的正极活性物质。

然后，采用 ICP 发光分析法测定正极活性物质中各元素的浓度，结果 Mg 为 12510ppm、Al 为 842ppm、Na 为 5ppm、K 为 5ppm。由此分

析值决定 Co 的值,使中心过渡金属的总和达到 1,将正极活性物质的组成特定为 $\text{Li Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{O}_2$ 。

除了使用此正极活性物质以外,采用与实施例 1 同样的方法制作电池 5B。

5 比较例 6

除了使用含 0.947mol/L 的硫酸钴、0.05mol/L 的硫酸镁(纯度 99.999%)、和 0.003mol/L 的硫酸铝(纯度 99.999%)的水溶液以外,采用与实施例 1 同样的方法合成由 $\text{Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}(\text{OH})_2$ 构成的氢氧化物作为前体。混合此前体、碳酸锂和碳酸钠,使 Li、Co、Mg、Al 和 Na 的摩尔比为 1: 0.947: 0.05: 0.003: 0.0001,即,使得到的正极活性物质的组成为 $\text{Li Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.0001}\text{O}_2$,除此以外,采用与实施例 1 同样的方法得到粉末状的正极活性物质。

然后,采用 ICP 发光分析法测定正极活性物质中各元素的浓度,结果 Mg 为 12490ppm、Al 为 841ppm、Na 为 24ppm、K 为 5ppm。由此分析值决定 Co 的值,使中心过渡金属的总和达到 1,将正极活性物质的组成特定为 $\text{Li Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.0001}\text{O}_2$ 。

除了使用此正极活性物质以外,采用与实施例 1 同样的方法制作电池 6B。

比较例 7

除了使用含 0.947mol/L 的硫酸钴、0.05mol/L 的硫酸镁(纯度 99.999%)、和 0.003mol/L 的硫酸铝(纯度 99.999%)的水溶液以外,采用与实施例 1 同样的方法合成由 $\text{Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}(\text{OH})_2$ 构成的氢氧化物作为前体。混合此前体、碳酸锂和碳酸钠,使 Li、Co、Mg、Al 和 Na 的摩尔比为 1: 0.947: 0.05: 0.003: 0.01,即,使得到的正极活性物质的组成为 $\text{Li Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.01}\text{O}_2$,除此以外,采用与实施例 1 同样的方法得到粉末状的正极活性物质。

然后,采用 ICP 发光分析法测定正极活性物质中各元素的浓度,结果 Mg 为 12500ppm、Al 为 840ppm、Na 为 2380ppm、K 为 5ppm。由此分析值决定 Co 的值,使中心过渡金属的总和达到 1,将正极活性物质的组成特定为 $\text{Li Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.01}\text{O}_2$ 。

除了使用此正极活性物质以外,采用与实施例 1 同样的方法制作电池 7B。

比较例 8

除了使用含 0.947mol/L 的硫酸钴、0.05mol/L 的硫酸镁（纯度 99.999%）、和 0.003mol/L 的硫酸铝（纯度 99.999%）的水溶液以外，采用与实施例 1 同样的方法合成由 $\text{Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}(\text{OH})_2$ 构成的氢氧化物作为前体。混合此前体、纯度 99.999% 的碳酸锂、和 0.0001mol/L 浓度的碳酸钾，使 Li、Co、Mg、Al 和 K 的摩尔比为 1: 0.947: 0.05: 0.003: 0.0001，即，使得到的正极活性物质的组成为 $\text{Li Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{K}_{0.0001}\text{O}_2$ ，除此以外，采用与实施例 1 同样的方法得到粉末状的正极活性物质。

10 然后，采用 ICP 发光分析法测定正极活性物质中各元素的浓度，结果 Mg 为 12500ppm、Al 为 838ppm、Na 为 5ppm、K 为 40ppm。由此分析值决定 Co 的值，使中心过渡金属的总和达到 1，将正极活性物质的组成特定为 $\text{Li Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{K}_{0.0001}\text{O}_2$ 。

除了使用此正极活性物质以外，采用与实施例 1 同样的方法制作
15 电池 8B。

比较例 9

除了使用含 0.947mol/L 的硫酸钴、0.05mol/L 的硫酸镁（纯度 99.999%）、和 0.003mol/L 的硫酸铝（纯度 99.999%）的水溶液以外，采用与实施例 1 同样的方法合成由 $\text{Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}(\text{OH})_2$ 构成的氢氧化物作为前体。混合此前体、碳酸锂和碳酸钾，使 Li、Co、Mg、Al 和 K 的摩尔比为 1: 0.947: 0.05: 0.003: 0.01，即，使得到的正极活性物质的组成为 $\text{Li Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{K}_{0.01}\text{O}_2$ ，除此以外，采用与实施例 1 同样的方法得到粉末状的正极活性物质。

25 然后，采用 ICP 发光分析法测定正极活性物质中各元素的浓度，结果 Mg 为 12510ppm、Al 为 839ppm、Na 为 5ppm、K 为 4000ppm。由此分析值决定 Co 的值，使中心过渡金属的总和达到 1，将正极活性物质的组成特定为 $\text{Li Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{K}_{0.0099}\text{O}_2$ 。

除了使用此正极活性物质以外，采用与实施例 1 同样的方法制作
电池 9B。

30 对于实施例 1-14 和比较例 1-9，由添加材料的量求出的化学式和由分析值求出的化学式示于表 1 和 2 中。

表 1

	电池 编号	锂复合氧化物的组成	
		由添加量求出的化学式	由分析值求出的化学式
实施例 1	1 A	$\text{LiCo}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$
实施例 2	2 A	$\text{LiCo}_{0.9920}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.9920}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$
实施例 3	3 A	$\text{LiCo}_{0.847}\text{Mg}_{0.15}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.8471}\text{Mg}_{0.1499}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$
实施例 4	4 A	$\text{LiCo}_{0.9499}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.0001}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.9495}\text{Mg}_{0.0504}\text{Al}_{0.0001}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$
实施例 5	5 A	$\text{LiCo}_{0.9495}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.0005}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.9495}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.0005}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$
实施例 6	6 A	$\text{LiCo}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.9446}\text{Mg}_{0.0504}\text{Al}_{0.005}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$
实施例 7	7 A	$\text{LiCo}_{0.940}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.940}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$
实施例 8	8 A	$\text{LiCo}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.0002}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.9471}\text{Mg}_{0.0499}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.0002}\text{O}_2$
实施例 9	9 A	$\text{LiCo}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.008}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.008}\text{O}_2$
实施例 10	10 A	$\text{LiCo}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{K}_{0.0002}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{K}_{0.0002}\text{O}_2$
实施例 11	11 A	$\text{LiCo}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{K}_{0.008}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{K}_{0.008}\text{O}_2$
实施例 12	12 A	$\text{LiCo}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$
实施例 13	13 A	$\text{LiCo}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$
实施例 14	14 A	$\text{LiCo}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$

表 2

	电池 编号	锂复合氧化物的组成	
		由添加量求出的化学式	由分析值求出的化学式
比较例 1	1 B	$\text{LiCo}_{0.997}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.997}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$
比较例 2	2 B	$\text{LiCo}_{0.797}\text{Mg}_{0.2}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.7972}\text{Mg}_{0.1998}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$
比较例 3	3 B	$\text{LiCo}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$
比较例 4	4 B	$\text{LiCo}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$
比较例 5	5 B	$\text{LiCo}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{O}_2$
比较例 6	6 B	$\text{LiCo}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.0001}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.0001}\text{O}_2$
比较例 7	7 B	$\text{LiCo}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.01}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.01}\text{O}_2$
比较例 8	8 B	$\text{LiCo}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{K}_{0.0001}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{K}_{0.0001}\text{O}_2$
比较例 9	9 B	$\text{LiCo}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{K}_{0.01}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{K}_{0.01}\text{O}_2$

5

[电池的评价]

对于实施例 1-14 和比较例 1-9 的各电池, 进行以下所示的评价。

(1) 充放电循环特性

在 20℃ 环境下, 反复进行以充电电压 4.20V 和最大电流 680mA 的

条件定电压充电 2 小时后,以放电电流 680mA 和终止电压 2.75V 的条件定电流放电的循环。然后,将第 500 次循环的放电容量相对于初期容量的比例作为容量维持率 A。

(2) 高温保存特性

- 5 在 20℃ 环境下,反复进行 2 次以充电电压 4.20V 和最大电流 680mA 的条件定电压充电 2 小时后,以放电电流 680mA 和终止电压 2.75V 定电流放电的循环,考察第 2 次循环的放电容量。

- 10 然后,在 85℃ 保存充电状态的电池 3 天。然后,将保存后的电池再在相同条件下进行充放电 2 个循环。将保存后第 2 次循环的放电容量相对于保存前第 2 次循环的放电容量的比例作为容量维持率 B。

(3) 初期比率特性

- 15 在 20℃ 环境下,以充电电压 4.20V 和最大电流 680mA 的条件定电压充电 2 小时后,以放电电流 136mA 和终止电压 2.75V 的条件定电流放电,考察此时的放电容量。其后,以充电电压 4.20V 和最大电流 680mA 的条件定电压充电 2 小时后,以放电电流 1360mA 和放电终止电压 2.75V 的条件定电流放电。然后,考察此时的放电容量。将以放电电流 1360mA 放电时的放电容量相对于以放电电流 136mA 放电时的放电容量的比例作为初期比率特性进行评价。

(4) 电池厚度的变化

- 20 测定充电状态的 4.2V 的电池的厚度。其后,测定在 60℃ 保存 20 天后,在室温静置 5 小时以上的电池的厚度。然后,求出保存前后电池厚度的变化。

(5) 正极利用率

- 25 在 20℃ 环境下,以充电电压 4.20V 和最大电流 680mA 的条件定电压充电 2 小时后,以放电电流 680mA 和终止电压 2.75V 的条件定电流放电。将此时的放电容量除以正极活性物质的重量得到的值作为正极利用率。

上述评价结果示于表 3 和 4 中。

表 3

	电池 编号	PVdF 的 分子量	容量维持率 (%)		保存后的 电池膨胀 (mm)	正极 利用率 (mAh/g)	初期比率 特性 (%)
			A	B			
实施例 1	1 A	350000	89	93	0.71	138.4	92
实施例 2	2 A	350000	86	94	0.52	136.2	92
实施例 3	3 A	350000	89	94	0.85	135.1	93
实施例 4	4 A	350000	90	93	0.72	139.4	93
实施例 5	5 A	350000	88	94	0.69	138.9	92
实施例 6	6 A	350000	89	95	0.75	137.6	92
实施例 7	7 A	350000	89	95	0.87	136.3	92
实施例 8	8 A	350000	89	96	0.77	138.7	92
实施例 9	9 A	350000	88	94	0.78	133.3	92
实施例 10	10 A	350000	88	95	0.77	137.6	92
实施例 11	11 A	350000	87	94	0.78	131.8	93
实施例 12	12 A	150000	88	93	0.58	136.0	93
实施例 13	13 A	100000	84	92	0.62	136.0	93
实施例 14	14 A	400000	87	94	0.45	136.0	89

表 4

	电池 编号	PVdF 的 分子量	容量维持率 (%)		保存后的 电池膨胀 (mm)	正极 利用率 (mAh/g)	初期比率 特性 (%)
			A	B			
比较例 1	1 B	350000	75	92	0.45	136.0	92
比较例 2	2 B	350000	88	94	1.15	134.7	93
比较例 3	3 B	350000	80	95	0.70	139.4	92
比较例 4	4 B	350000	88	94	0.95	125.5	93
比较例 5	5 B	350000	89	79	0.81	139.3	93
比较例 6	6 B	350000	87	92	0.75	139.3	92
比较例 7	7 B	350000	89	92	0.80	124.3	92
比较例 8	8 B	350000	88	92	0.76	138.2	93
比较例 9	9 B	350000	90	93	0.79	122.4	92

实施例1的电池1A,与比较例1、3和5的电池1B、3B和5B的情况相比,容量维持率A大,得到了良好的循环特性。另外,容量维持率B大,电池厚度的变化小,得到良好的保存特性。

比较实施例1、2和3的电池1A、2A和3A的情况以及比较例1和2的电池1B和2B的情况可知,除了未添加镁的电池1B以外,得到了良好的循环特性。可是,镁添加量过多的电池2B,正极的利用率降低,高温保存后的电池厚度变化也超过了1mm。因此可知,用镁置换含锂复合氧化物 LiCoO_2 中的一部分Co时的镁的含量,最佳为0.005-0.15mol%。

比较实施例4-7的电池4A-7A的情况以及比较例3和4的电池3B和4B的情况可知,除了未添加铝的电池3B以外,得到了良好的循环特性。可是,铝添加量过多的电池4B,正极的利用率降低约10%。因此可知,用铝置换含锂复合氧化物 LiCoO_2 中的一部分Co时的铝的含量,最佳为0.0001-0.01mol%。

比较实施例8和9的电池8A和9A的情况以及比较例5、6和7的电池5B、6B和7B的情况可知,除了未添加钠的电池5B以外,得到了良好的保存特性。可是,含微量钠的电池6B,保存特性未提高,钠的添加量过多的比较例7的电池7B,正极的利用率降低约11%。因此可知,用钠置换含锂复合氧化物 LiCoO_2 中的一部分Co时的钠的含量,最佳为0.0002-0.008mol%。

比较实施例10和11的电池10A和11A的情况以及比较例5、8和9的电池5B、8B和9B的情况可知,除了未添加钾的电池5B以外的场合,得到了良好的保存特性。可是,含微量钾的电池8B,保存特性未提高,钾的添加量过多的电池9B,正极的利用率降低约12%。因此可知,用钾置换含锂复合氧化物 LiCoO_2 中的一部分Co时的钾的含量,最佳为0.0002-0.008mol%。

比较实施例1和12-14的电池1A和12A-14A可知,正极中含有的粘结剂PVdF的平均分子量为150000-350000的电池1A和12A,初期比率特性和循环特性这两方面进一步提高。粘结剂的平均分子量为400000的电池14A,初期比率特性稍微降低。分子量为100000的电池13A,正极的强度降低,循环特性稍微降低。

如上所述,根据本发明,通过使用高纯度的原料,将控制钠和钾

的添加量的含锂复合氧化物用作正极活性物质，能够提供高温保存特性优良、且充放电循环特性和安全性也优良的锂离子二次电池。

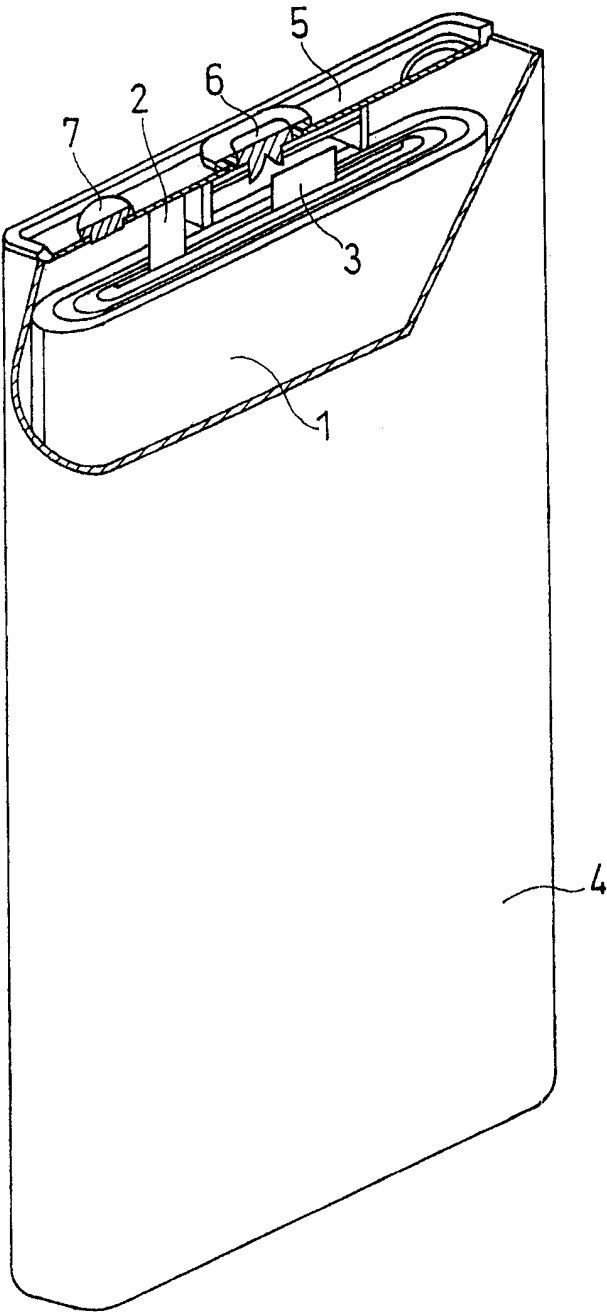


图 1