

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510065120.0

[51] Int. Cl.

H01M 4/48 (2006.01)

H01M 4/58 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 10/40 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1316649C

[22] 申请日 2005.4.8

[21] 申请号 200510065120.0

[30] 优先权

[32] 2004.4.8 [33] JP [31] 113825/2004

[73] 专利权人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 古结康隆 斋藤贵也 尾崎义幸

[56] 参考文献

JP 2003-257427 A 2003.9.12

CN 1322026 A 2001.11.14

JP 2002-151077 A 2002.5.24

审查员 黄宇晴

[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

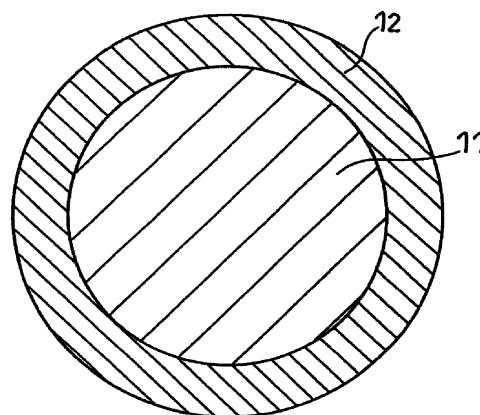
权利要求书 2 页 说明书 21 页 附图 4 页

[54] 发明名称

二次电池用正极活性物质、其制造方法和二次电池

[57] 摘要

本发明的非水电解质二次电池用正极活性物质，其包含：含有锂、镍、以及与锂和镍不同的至少 1 种金属元素的锂镍复合氧化物；和在该锂镍复合氧化物的表面上负载的含有碳酸锂、氢氧化铝和氧化铝的层；其中，在上述锂镍复合氧化物中，在镍与至少 1 种的金属元素的总量中镍所占的比例为 30 摩尔% 或以上。在上述层中所含碳酸锂的量是，相对于每 100 摩尔的锂镍复合氧化物为 0.5-5 摩尔，在上述氢氧化铝和氧化铝中所含有的铝原子的总量是，相对于每 100 摩尔的锂镍复合氧化物为 0.5-5 摩尔。通过使用这样的正极活性物质，可以提供一种初期特性和寿命特性优异的非水电解质二次电池。



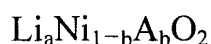
1、一种非水电解质二次电池用正极活性物质，其包含：含有锂、镍、以及与锂和镍不同的至少 1 种金属元素的锂镍复合氧化物；和在该锂镍复合氧化物的表面上负载的含有碳酸锂、氢氧化铝和氧化铝的层；

其中，在所述锂镍复合氧化物中，在镍与所述至少 1 种的金属元素的总量中镍所占的比例为 30 摩尔%或以上，

相对于每 100 摩尔的所述锂镍复合氧化物，所述层中所含有的碳酸锂的量为 0.5—5 摩尔，

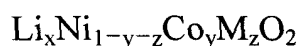
且相对于每 100 摩尔的所述锂镍复合氧化物，所述氢氧化铝和所述氧化铝中所含有的铝原子的总量为 0.5—5 摩尔。

2、根据权利要求 1 所述的非水电解质二次电池用正极活性物质，其中，所述锂镍复合氧化物由下述通式表示：



其中， $0.98 \leq a \leq 1.1$ ， $0.03 \leq b \leq 0.7$ ，A 是选自 Co、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe 和 Y 之中的至少一种金属元素。

3. 根据权利要求 2 所述的非水电解质二次电池用正极活性物质，其中，所述锂镍复合氧化物由下述通式表示：



其中， $0.98 \leq x \leq 1.1$ ， $0.1 \leq y \leq 0.35$ ， $0.03 \leq z \leq 0.35$ ，M 是选自 Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe 和 Y 之中的至少一种金属元素。

4. 一种非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法，该方法包括下列工序：

(a) 从由通式 (C)： $\text{Ni}_{1-b}\text{A}_b(\text{OH})_2$ 表示的镍复合氢氧化物或由通式 (D)： $\text{Ni}_{1-b}\text{A}_b\text{O}$ 表示的镍复合氧化物以及锂化合物，合成由通式 (A)： $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b}\text{A}_b\text{O}_2$ 表示的锂镍复合氧化物的工序，其中在通式 (C)

和 (D) 中, $0.03 \leq b \leq 0.7$, A 是选自 Co、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe 和 Y 之中的至少一种金属元素; 在通式 (A) 中, $0.98 \leq a \leq 1.1$, $0.03 \leq b \leq 0.7$, A 是选自 Co、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe 和 Y 之中的至少一种金属元素;

(b) 将由所述工序 (a) 得到的锂镍复合氧化物和金属铝添加在规定量的水中, 使所述金属铝溶解, 从而制得含有所述锂镍复合氧化物和铝酸根离子的混合物的工序; 和

(c) 干燥所述混合物, 制得在其表面负载含有碳酸锂、氢氧化铝和氧化铝的层的锂镍复合氧化物的工序,

其中, 所述工序 (b) 中, 相对于每 100 重量份的所述锂镍复合氧化物, 水的量为 50—200 重量份, 相对于每 100 摩尔的所述锂镍复合氧化物, 向水中添加的所述金属铝的量为 0.5—5 摩尔。

5. 根据权利要求 4 所述的非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法, 其中, 所述工序 (a) 是从由通式 (E): $\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z(\text{OH})_2$ 表示的镍复合氢氧化物或由通式 (F): $\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}$ 表示的镍复合氧化物以及锂化合物, 合成由通式 (B): $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ 表示的锂镍复合氧化物的工序, 其中, 在通式 (E) 和 (F) 中, $0.1 \leq y \leq 0.35$, $0.03 \leq z \leq 0.35$, M 是选自 Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe 和 Y 之中的至少一种金属元素; 在通式 (B) 中, $0.98 \leq x \leq 1.1$, $0.1 \leq y \leq 0.35$, $0.03 \leq z \leq 0.35$, M 是选自 Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe 和 Y 之中的至少一种金属元素。

6. 根据权利要求 4 所述的非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法, 其中, 所述金属铝的平均粒径为 $0.1 \mu\text{m}$ — $100 \mu\text{m}$ 。

7. 一种非水电解质二次电池, 该电池包括含有权利要求 1 所述的正极活性物质的正极, 含有锂金属、锂合金和能够吸藏和放出锂离子的材料中的任一种的负极, 和使得锂盐溶解在非水溶剂中的电解液。

二次电池用正极活性物质、其制造方法和二次电池

技术领域

本发明涉及非水电解质二次电池用正极活性物质和使用其的非水电解质二次电池。

背景技术

近年来，电子设备的便携化和无绳化正在迅速地发展，作为这些电子设备的驱动用电源，期望有小型且轻量，并具有高能量密度的二次电池。从这样的观点出发，由于非水类电池，特别是锂二次电池具有高电压和高的能量密度，因此期望将其用作电子设备用的电源。

上述的锂二次电池中，正极活性物质使用钴酸锂，负极活性物质使用能吸藏和放出锂离子的碳材料的锂离子二次电池，已被开发并商业化。

钴酸锂的工作电压比金属锂约高 4V，因此电池电压较高。此外，在负极中，将上述那样的碳材料作为负极活性物质，采用锂离子吸藏入碳材料的反应。因此，在金属锂用作负极活性物质的情况下，不易生成树枝晶体状的锂。因而，可以在很大程度上解决充放电效率降低和安全性的问题。

另一方面，在钴的吸藏量和价格方面，从开发更高能量密度的锂离子二次电池的观点出发，用锂镍复合氧化物代替钴酸锂的开发正在进行。

如上所述，锂镍复合氧化物用于在电力存储和电动汽车中使用的，要求有长期的耐久性和安全性的的大型锂离子电池。

然而，现有的将锂镍复合氧化物用作正极活性物质的非水电解质二次电池，例如，在高温环境下保存时，由于内部阻抗的增加会引起寿命特性降低。该内部阻抗的增加会导致电压特性的降低和电池能量的大幅减少。因此，把锂镍复合氧化物用作正极活性物质，例如，在要求有高输出的电动汽车用的电池中，抑制内部阻抗的增加是一个重要的问题。

另一方面，一直以来，关于钴酸锂和镍酸锂，已有下述的研究。例如，把钴酸锂用作正极活性物质时，为了不降低该电池的放电容量和充电容量，且使在充电时热稳定性和循环特性得以提高，提出了在钴酸锂的表面负载氧化铝（ Al_2O_3 ）颗粒（参见特开 2001—143703 号公报）。此外，为改善含有镍酸锂作为正极活性物质的电池高温保存后的放电特性，提出了用碳酸锂涂覆镍酸锂的表面（参见特开平 7—245105 号公报）。

然而，在特开 2001—143703 号公报所述的发明中，由于活性物质被涂覆了氧化铝，电极附近的电解质中形成的双电层中的锂离子的移动速度降低，产生了初期特性之中的输出特性（高速放电特性）降低的问题。

此外，在特开平 7—245105 号公报所述的发明中，发明人经过再次试验，结果发现，在高温保存的情况下，以通常的放电速率放电时，容量有所提高，但高速放电特性依然存在问题。这是由于保存后，阻抗的增加而引起的。

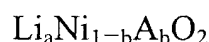
发明内容

因此，本发明的目的是，提供一种如下的正极活性物质和其制造方法，以及使用该正极活性物质的非水电解质二次电池，该正极活性物质即使在高温保存后，仍可以提高放电特性，特别是输出特性。

本发明涉及一种非水电解质二次电池用正极活性物质，其包含：含有锂、镍、以及与锂和镍不同的至少 1 种金属元素的锂镍复合氧化物；和在该锂镍复合氧化物的表面上负载的含有碳酸锂、氢氧化铝和氧化铝

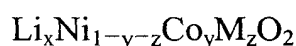
的层；其中，在上述锂镍复合氧化物中，在镍与至少 1 种的金属元素的总量中镍所占的比例为 30 摩尔%或以上，上述层中所含的碳酸锂的量是，相对于每 100 摩尔的锂镍复合氧化物为 0.5—5 摩尔；上述氢氧化铝和氧化铝中所含的铝原子的总量是，相对于每 100 摩尔的锂镍复合氧化物为 0.5—5 摩尔。

在上述非水电解质二次电池用正极活性物质中，锂镍复合氧化物优选由下述通式表示：



($0.98 \leq a \leq 1.1$, $0.03 \leq b \leq 0.7$, A 是选自 Co、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe 和 Y 之中的至少一种金属元素。)

在上述非水电解质二次电池用正极活性物质中，锂镍复合氧化物进一步优选由下述通式表示：



($0.98 \leq x \leq 1.1$, $0.1 \leq y \leq 0.35$, $0.03 \leq z \leq 0.35$, M 是选自 Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe 和 Y 之中的至少一种金属元素。)

此外，本发明涉及非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法，该方法包括如下工序：

(a) 由通式： $\text{Ni}_{1-b}\text{A}_b(\text{OH})_2$ 或 $\text{Ni}_{1-b}\text{A}_b\text{O}$ ($0.03 \leq b \leq 0.7$, A 是选自 Co、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe 和 Y 之中的至少一种金属元素。) 所表示的镍复合氢氧化物或镍复合氧化物以及锂化合物，合成通式： $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b}\text{A}_b\text{O}_2$ ($0.98 \leq a \leq 1.1$, $0.03 \leq b \leq 0.7$, A 是选自 Co、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe 和 Y 之中的至少一种金属元素。) 所表示的锂镍复合氧化物的工序；

(b) 将由上述工序 (a) 得到的锂镍复合氧化物和金属铝添加到规定量的水中，使上述金属铝溶解，从而制得含有上述锂镍复合氧化物和铝酸根离子的混合物的工序，

(c) 干燥上述混合物，制得在其表面负载含有碳酸锂、氢氧化铝

和氧化铝的层的锂镍复合氧化物的工序,

其中,所述工序(b)中,相对于每100重量份的所述锂镍复合氧化物,水的量为50—200重量份,相对于每100摩尔的所述锂镍复合氧化物,向水中添加的所述金属铝的量为0.5—5摩尔。

在上述非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法中,工序(a)优选为由通式: $\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z(\text{OH})_2$ 或 $\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}$ ($0.1 \leq y \leq 0.35$, $0.03 \leq z \leq 0.35$, M是选自Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe和Y之中的至少一种金属元素。)所表示的镍复合氢氧化物或镍复合氧化物以及锂化合物,合成通式: $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ ($0.98 \leq x \leq 1.1$, $0.1 \leq y \leq 0.35$, $0.03 \leq z \leq 0.35$, M是选自Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe和Y之中的至少一种金属元素。)所表示的锂镍复合氧化物。

在上述非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法中,金属铝的平均粒径优选为 $0.1 \mu\text{m}$ — $100 \mu\text{m}$ 。

在上述非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法的工序(b)中,向上述规定量的水中添加的上述金属铝的量是,相对于每100摩尔的上述锂镍复合氧化物优选为0.5—5摩尔。

此外,本发明还涉及非水电解质二次电池,该电池包括含有上述正极活性物质的正极,含有锂金属、锂合金或能够吸藏和放出锂离子的材料中的任一种的负极,和使得锂盐溶解在非水溶剂中的电解液。

附图说明

图1是概略表示本发明的一个实施方式的正极活性物质的剖面图。

图2是概略表示实施例中所使用的圆筒型电池的纵剖面图。

图3是实施例中制备的电池B中使用的活性物质的X射线衍射图。

图4是实施例中制备的比较电池E中使用的活性物质的X射线衍射图。

具体实施方式

本发明的非水电解质二次电池用的正极活性物质包含:含有锂、镍、以及与锂和镍不同的至少1种金属元素的锂镍复合氧化物;和在该锂镍

复合氧化物的表面上负载的含有碳酸锂、氢氧化铝和氧化铝的层；其中，上述层可以在锂镍复合氧化物的表面的至少一面上负载，也可以在锂镍复合氧化物的所有表面上负载。

在图 1 中，示意性地示出了本发明的一个实施方式的锂镍复合氧化物的剖面图，在该氧化物上负载了含有碳酸锂、氢氧化铝和氧化铝的层。图 1 中，锂镍复合氧化物颗粒 11 在其表面上被含有碳酸锂、氢氧化铝和氧化铝的层 12 覆盖。

据推定，如上所述，在表面上负载了含有碳酸锂、氢氧化铝和氧化铝的层的锂镍复合氧化物颗粒中，通过上述层中所含的氧化铝和氢氧化铝，能够抑制锂镍复合氧化物和电解液的不可逆反应。总之，上述层具有保护膜的功能，即该保护膜防止在锂镍复合氧化物的表面上形成构成电解液的成分组成的涂层。

此外，当上述层中所含的碳酸锂与电解质接触时，碳酸离子和锂离子的离子键变弱，因而如果电解液中的锂离子进入到上述层中，它们就会连续不断地替换碳酸锂的锂。因此，锂离子可以在上述层中扩散。据推定，由此锂的扩散路线得以确保，上述层的锂离子透过性得以提高。

在上述层中，相对于每 100 摩尔的上述锂镍复合氧化物，含有 0.5—5 摩尔的碳酸锂。如果碳酸锂的量少于 0.5 摩尔，则氢氧化铝和氧化铝会占据上述层的大部分，由于作为锂离子扩散线路的碳酸锂部分减少，因此会增加阻抗。如果碳酸锂的量多于 5 摩尔，由于占据上述层中的碳酸锂部分增多，锂离子的扩散线路增长。因此会增大扩散电阻，从而增加阻抗。

此外，在上述层中，氢氧化铝和氧化铝中所含的铝原子的总量是，相对于每 100 摩尔的上述锂镍复合氧化物为 0.5—5 摩尔。如果氢氧化铝和氧化铝中所含的铝原子的总量不足 0.5 摩尔，由于作为保护膜的功能不足够，会导致改善寿命降低的效果减少。如果其量超过 5 摩尔，则含有氧化铝、氢氧化铝和碳酸锂的层过厚，从而会增大电阻，导致初期特

性下降。

上述锂镍复合氧化物在保存后的高速特性等优异。作为这样的锂镍复合氧化物，例如可以列举通式(A): $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b}\text{A}_b\text{O}_2$ ($0.98 \leq a \leq 1.1$, $0.03 \leq b \leq 0.7$, A 是选自 Co、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe 和 Y 之中的至少一种金属元素。) 所表示的锂镍复合氧化物(以下, 称之为锂镍复合氧化物(A))。

锂镍复合氧化物(A) 在保存后的高速特性等优异。此外, 锂镍复合氧化物(A) 中, Ni 原子的 3 摩尔%—70 摩尔%被选自 Co、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe 和 Y 之中的至少一种金属元素 A 替换。如果金属元素 A 的替换量不足 3 摩尔%, 则会随着充放电的进行, 结晶结构的变化增大, 充放电高速特性降低。如果金属元素 A 的替换量大于 70 摩尔%, 则初期容量会降低。

在上述锂镍复合氧化物(A) 中, 进一步优选使用通式(B): $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ ($0.98 \leq x \leq 1.1$, $0.1 \leq y \leq 0.35$, $0.03 \leq z \leq 0.35$, M 是选自 Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe 和 Y 之中的至少一种金属元素。) 所表示的锂镍复合氧化物(以下, 称之为锂镍复合氧化物(B))。

在上述锂镍复合氧化物(B) 中, Ni 原子的 10—35 摩尔%被 Co 原子替换。如果 Co 的替换量为 10 摩尔%或以上, 随着充放电的进行, 通过缓和结晶结构的变化, 使循环特性提高。如果其替换量为 35 摩尔%或以下, 可以抑制初期容量的降低。

此外, 在上述锂镍复合氧化物(B) 中, Ni 原子的 3—35 摩尔%被选自 Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe 和 Y 之中的至少一种金属元素替换。如果金属元素 M 的替换量不足 3 摩尔%, 其结晶结构无法充分稳定, 从而不能得到循环特性和保存特性的改善效果。如果金属元素 M 的替换量大于 35 摩尔%, 由于固溶性限制, 会显著降低放电初期的各种电池特性。

此外, 上述金属元素 M 中, 为使保存的高速特性优异, 特别期望

的是 Al, 其替换量优选为 3 摩尔%—35 摩尔%。

此外, 在上述锂镍复合氧化物 (A) 和 (B) 中, 锂的摩尔比 x 为 0.98—1.1。如果 x 是小于 0.98, 或者 x 大于 1.1, 初期容量会降低。

另外, 上述锂的摩尔比 x 是合成锂镍复合氧化物 (A) 或 (B) 时的值, 在充放电时, 摩尔比 x 的值发生变化。

上述锂镍复合氧化物的平均粒径优选为 $1\mu\text{m}$ — $30\mu\text{m}$ 。如果其平均粒径小于 $1\mu\text{m}$, 锂镍复合氧化物颗粒之间容易发生凝集, 当锂镍复合氧化物与粘结材料、导电材料等混炼时, 难以确保分散性。如果其平均粒径大于 $30\mu\text{m}$, 有时锂镍复合氧化物颗粒内的电子传导性降低, 初期的阻抗增加。

这种能够提高对循环后容量降低的抑制并提高容量等的锂镍复合氧化物, 通过负载能进一步提高锂离子的透过性, 还具有保护膜功能的上述层, 即使在高温保存后, 也可以显著提高放电特性, 特别是输出特性。

此外, 本发明的正极活性物质还可以同其它的正极活性物质(例如, LiCoO_2 等)混合使用。

接下来, 对本发明的非水电解质锂二次电池用正极活性物质的制造方法进行说明。

首先, 由通式 (C): $\text{Ni}_{1-b}\text{A}_b(\text{OH})_2$ 所表示的镍复合氢氧化物或通式 (D): $\text{Ni}_{1-b}\text{A}_b\text{O}$ 所表示的镍复合氧化物以及锂化合物, 合成上述锂镍复合氧化物 (工序 (a))。其中, 上述镍复合氢氧化物和镍复合氧化物中, $0.03 \leq b \leq 0.7$, A 是选自 Co、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe 和 Y 之中的至少一种金属元素。

在上述工序 (a) 中, 例如, 锂镍复合氧化物 (A) 可以按如下方法合成。将上述镍复合氢氧化物或镍复合氧化物和锂化合物, 按规定的混合比混合, 制得混合物。通过在氧气气氛中, 在 700 — 850°C 下煅烧该混合物, 而可以制得锂镍复合氧化物 (A)。

作为上述锂化合物，优选反应性高的氢氧化锂。

此外，在上述工序（a）中，上述锂镍复合氧化物（A）中，还可以合成由 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ ($0.98 \leq x \leq 1.1$, $0.1 \leq y \leq 0.35$, $0.03 \leq z \leq 0.35$, M 是选自 Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe 和 Y 之中的至少一种金属元素。) 所表示的锂镍复合氧化物（B）。

例如，锂镍复合氧化物（B）可以由通式（E）： $\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z(\text{OH})_2$ 所表示的镍复合氢氧化物或通式（F）： $\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}$ 所表示的镍复合氧化物以及锂化合物，按与制备锂镍复合氧化物（A）同样的方法进行合成。其中，在上述镍复合氢氧化物（E）和镍复合氧化物（F）中， $0.1 \leq y \leq 0.35$, $0.03 \leq z \leq 0.35$, M 是选自 Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe 和 Y 之中的至少一种金属元素。

另外，上述锂镍复合氧化物（A）或（B）还可以通过除上述方法之外的方法进行制备。

此外，使用锂镍复合氧化物（B）时，以下的工序（b）—（c）也与锂镍复合氧化物（A）的情况相同。

接下来，将上述工序（a）得到的规定量的锂镍复合氧化物，和规定量的金属铝颗粒，放入规定量的水中，对水进行搅拌。此时，锂镍复合氧化物中所含的且合成锂镍复合氧化物时未反应的氢氧化锂溶解在水里。此外，锂镍复合氧化物与水反应，锂和质子发生交换，锂离子溶出。因此，该水是氢氧化锂的水溶液。该水的 pH 显示为 11—13 的碱性。金属铝颗粒与该水中所含的氢氧化物离子反应，生成铝酸根离子（ AlO_2^- ），从而溶解。这样，制得含有铝镍复合氧化物和铝酸根离子的混合物（工序（b））。

此外，在工序（b）中，上述锂镍复合氧化物内，除了金属铝之外，为了使金属铝溶解，还可以一并添加氢氧化锂等氢氧化物。

上述金属铝颗粒与氢氧化物离子发生反应，从而易于溶解。考虑到生产效率和操作性，该金属铝颗粒的粒径优选为 $0.1 \mu\text{m}$ — $100 \mu\text{m}$ 。平

均粒径大于 $100\ \mu\text{m}$ 时，其不能全部溶解，而有残留。此外，平均粒径不足 $0.1\ \mu\text{m}$ 时，难以制备这样的颗粒，由此会产生粉末管理上的问题。

此外，金属铝颗粒的溶解时间取决于平均粒径，若平均粒径为 $100\ \mu\text{m}$ 或以下时，在 3 小时内就能溶解。这时，金属铝颗粒的溶解优选通过搅拌进行。

此外，金属铝颗粒溶解用的水优选为不含有杂质的离子交换水。这是由于，例如使用自来水时，由于该自来水中含有氯化物离子，如果在正极活性物质中残留该氯化物离子的状态下进行充放电，会导致产生气体。此外，相对于每 100 重量份的锂镍复合氧化物，该水的量优选为 50—200 重量份。

此外，上述工序 (b) 中，规定量的水中所含的金属铝颗粒的量是，相对于每 100 摩尔的锂镍氧化物，优选为 0.5—5 摩尔。

然后，干燥上述工序 (b) 中得到的混合物。之后，水解铝酸根离子，在锂镍复合氧化物的表面上会生成氢氧化铝。如果再次干燥，氢氧化铝的一部分转化为氧化铝。此外，干燥时，该混合物中存在的氢氧化锂，会与大气中存在的二氧化碳反应，生成碳酸锂。这样的话，通过含有氢氧化铝、氧化铝和碳酸锂的层，锂镍复合氧化物的表面被涂覆（工序 (c)）。

上述工序 (c) 中，干燥时间优选为 20 小时或以下。干燥时间还取决于干燥条件，如果花费了多于 20 小时的时间进行干燥，会难以维持干燥的均匀性，在水解等反应也会产生不均匀。因此，无法生产均匀的材料。此外，由于生产率也变差，由此导致生产成本增高。

此外，干燥温度优选为 $80-100^{\circ}\text{C}$ 。干燥温度低于 80°C 时，由于干燥时间会增长，因此是不适合的。加热温度高于 100°C 时，由于水的沸腾，在反应中有产生斑点的可能性，因此是不适合的。

此外，添加的金属铝的量，与形成上述层中所含的氢氧化铝和氧化铝的铝的量基本一致。因此，本发明中，在规定量的水中添加的金属铝，

也就是说,水中溶解的金属铝的全部可以被认为是包含在活性物质的表面上负载的层中所含的氢氧化铝和氧化铝中。

涂覆层中的氢氧化铝和氧化铝的比率取决于上述水的量、干燥温度和干燥时间等。本发明中,添加的金属铝的 30—90 摩尔%,优选形成用于构成氧化铝的铝。上述层中,氢氧化铝被氧化,从而转化为氧化铝。其中,由于会产生微量的气体,在涂覆层中产生适当的空隙,从而成为锂离子的扩散路径。这样,通过混合氢氧化铝和氧化铝,与仅用氧化铝形成涂覆层的情况相比,可以制备电阻更低的电极。

另外,在通常的干燥条件(到约 200℃)下,氢氧化铝和氧化铝达到平衡状态,因此,氢氧化铝不会全部转化为氧化铝。

经由以上各个工序,通过氢氧化铝、氧化铝和碳酸锂,使锂镍复合氧化物颗粒的表面被均匀地被覆盖,而不会偏向覆盖于某一处。

以下,基于实施例,对本发明进行说明。

实施例 1

(电池 A)

本实施例中,制备图 2 中所示的圆筒型非水电解质二次电池。图 2 的非水电解质二次电池包括不锈钢制的电池壳体 21 和在该电池壳体 21 内收容的极板组。极板组由正极 22 和负极 23 和聚乙烯制的隔膜 24 构成,正极 22 和负极 23 将隔膜 24 夹持在它们之间,并卷绕成螺旋状。该极板组的上部和下部中,分别设置了上部绝缘板 25a 和下部绝缘板 25b。将电池壳体 21 的开口端部的封口通过以下方式进行,即电池壳体 21 的开口端部通过垫片 26 铆接至装配封口板 27 上。此外,在正极 22 上安装了铝制的正极引线 28 的一端,而该正极引线 28 的另一端与兼为正极端子的装配封口板 27 连接。在负极 23 上安装了镍制的负极引线 29 的一端,该负极引线 29 的另一端与兼为负极端子的电池壳体 21 连接。

正极 22 含有本发明的非水电解质二次电池用正极活性物质。该正极活性物质按如下方法制备。

（正极活性物质的制备）

将 $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 表示的镍复合氢氧化物和氢氧化锂·1 水合物 ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) 混合, 使得 Li: Ni: Co: Al=1.08: 0.75: 0.2: 0.05 (摩尔比), 从而制得一混合物。在氧化铝制的容器中放入该混合物, 在电炉中, 在氧气气氛下, 在 800℃ 下加热 15 小时, 使上述镍复合氢氧化物合氢氧化锂反应。

从而制得由 $\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 表示的锂镍复合氧化物 X。得到的锂镍氧化物的平均粒径为 10 μm 。该粒径在以下的实施例也是一样的。

然后, 在 1L 的离子交换水中, 放入 1Kg 该锂镍复合氧化物和 1.4g 粉末状的金属铝 (相对于每 100 摩尔的锂镍复合氧化物, 其量为 0.5 摩尔, 即相当于 0.5mol%), 制得混合物。搅拌该混合物 3 小时, 使金属铝溶解, 制得含有作为固形成分的锂镍复合氧化物 X 的浆料 (slurry)。其中, 作为金属铝粉末, 使用体积基准的平均粒径为 50 μm 的粉末。

另外, 平均粒径使用粒度分布测定装置 ((株)堀场制作所制的 LA-920) 进行测定。

取出如上制得的浆料的一部分, 使用 Al^{27} -NMR 分析装置 (Varian Japan 公司制的 INOVA400), 调查添加的金属铝是否溶解, 结果确认金属铝颗粒全部溶解。

接下来, 将得到的浆料在 80℃ 下干燥 10 小时, 制得表面被含有氢氧化铝、氧化铝和碳酸锂的层覆盖的锂镍复合氧化物, 将其称为正极活性物质 X'。

通过使用电子射线微型分析仪 (EPMA) (日本电子 (株) 制的 JXA-8900) 检测正极活性物质 X' 的断面, 对铝元素和碳元素进行定量分析。其结果确认了正极活性物质被氢氧化铝、氧化铝和碳酸锂覆盖。

使用正极活性物质 X'，按如下方法制备正极。

首先，在 100 重量份的正极活性物质 X' 中，混合 3 重量份作为导电剂的乙炔黑（AB）、和作为粘合剂的溶解有 4 重量份聚偏氟乙烯（PVDF）的 N-甲基吡咯烷酮（NMP）溶液，从而制得糊膏（paste）。将该糊膏涂覆在铝箔的两面，干燥后压延，制得厚 0.075mm、宽 37mm、长 300mm 的正极板。

负极按如下方法制备。

在 1000℃ 下，对各向同性的沥青进行热处理，从而制得平均粒径为 10 μm 的难石墨化性碳，将其用作负极活性物质。

在相对于 100 重量份上述碳粉末中，混合溶解有 8 重量份作为粘合剂的 PVDF 的 NMP 溶液，从而制得糊膏。将该糊膏涂覆在铜箔的两面，干燥后压延，制得厚 0.1mm、宽 39mm、长 340mm 的负极板。

接下来，在正极上安装铝制的引线，在负极上安装镍制的引线。使该正极和负极将厚 0.025mm、宽 45mm、长 740mm 的聚乙烯制的隔膜夹持在它们之间，并卷绕成螺旋状，制得极板组。将该极板组装入直径 17.5mm、高 50mm 的电池壳体中。

在容纳有极板组的电池壳体中，注入规定量的电解液后，用封口板封住电池壳体的开口部，从而制成电池。将得到的电池称为电池 A。

另外，在上述电池中，作为电解液，使用如下物质，在将碳酸丙烯酯（PC）和碳酸二甲酯（DMC）按 1:1 的体积比混合得到的溶剂中，按 1mol/l 的浓度，溶解六氟磷酸锂（ LiPF_6 ），从而制得电解液。

（电池 B）

制备正极活性物质 X' 时，除添加的金属铝粉末的量为 8.4g（相当于 3mol%）之外，按与制备上述电池 A 时相同的方法，制得非水电解质二次电池。将制得的电池称为电池 B。

（电池 C）

制备正极活性物质 X' 时，除添加的金属铝粉末的量为 14g（相当于

5mol%) 之外, 按与制备上述电池 A 时相同的方法, 制得非水电解质二次电池。将制得的电池称为电池 C。

(比较电池 D)

制备正极活性物质 X' 时, 除添加的金属铝粉末的量为 28g (相当于 10mol%), 使用由氢氧化锂按 1mol/l 的浓度溶解于水后得到的氢氧化锂水溶液 (1L) 代替离子交换水以溶解所述金属铝粉末之外, 按与制备上述电池 A 时相同的方法, 制得非水电解质二次电池。将制得的电池称为比较电池 D。

(比较电池 E)

除了将锂镍复合氧化物 X 直接用作正极活性物质之外, 按与制备上述电池 A 时相同的方法, 制得非水电解质二次电池。将制得的电池称为比较电池 E。

(比较电池 F)

在 1L 离子交换水中, 放入 1Kg 的锂镍复合氧化物 X、12.4g 的氢氧化锂 (相当于 5mol%), 搅拌 3 小时, 制备浆料。然后, 在 80℃ 下干燥该浆料 10 小时, 在锂镍复合氧化物 X 的表面上, 形成含有碳酸锂的层。除使用这样的锂镍复合氧化物作为正极活性物质之外, 按与制备上述电池 A 时相同的方法, 制得非水电解质二次电池。将制得的电池称为比较电池 F。

(比较电池 G)

将锂镍复合氧化物 X 放入离子交换水中, 并搅拌, 离心分离脱水, 干燥, 除去未反应的锂。之后, 按相对于每 100 摩尔复合氧化物 X, 5 摩尔铝酸钠的比例, 在 1L 的离子交换水中放入上述锂镍复合氧化物 X 和铝酸钠, 搅拌 3 小时, 制备浆料。在 80℃ 下干燥该浆料 10 小时, 制得负载了含有氢氧化铝和氧化铝层的锂镍复合氧化物, 将其作为正极活性物质。使用该正极活性物质, 按与制备上述电池 A 时相同的方法, 制得非水电解质二次电池。将制得的电池称为比较电池 G。

(比较电池 H)

将 $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 表示的镍复合氢氧化物和氢氧化锂·1 水合物 ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) 混合, 使得 Li: Ni: Co: Al=1.1: 0.75: 0.2: 0.05 (摩尔比), 从而制得一混合物。在氧化铝制的容器中放入该混合物, 在电炉中, 在氧气气氛下, 在 800°C 下加热 15 小时, 使上述镍复合氢氧化物和氢氧化锂反应。

从而制备由 $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 表示的锂镍复合氧化物 Z。

然后, 在 5L 的离子交换水中, 放入 1Kg 锂镍复合氧化物 Z 和 14g 平均粒径为 $50\ \mu\text{m}$ 的金属铝粉末 (相当于 5mol%), 从而制得混合物。搅拌该混合物 3 小时, 制得浆料。在 80°C 下, 干燥制得的浆料 10 小时, 得到表面被氢氧化铝、氧化铝和碳酸锂覆盖的锂镍复合氧化物, 其为正极活性物质 Z'。

使用正极活性物质 Z', 按与制备上述电池 A 时相同的方法, 制得非水电解质二次电池。将制得的电池称为比较电池 H。

其中, 在电池 A—H 中使用的正极活性物质中, 通过 X 射线衍射法检测氧化铝、氢氧化铝和碳酸锂的存在。其中, 碳酸锂的含量通过规定的测量线, 由碳酸锂的峰强度求得。另外, X 射线衍射图中, 碳酸锂的峰在 30.6° 附近和 31.8° 附近出现。

上述 X 射线衍射法中, 使用利用 $\text{CuK}\alpha$ 线的 X 射线衍射测定装置 (Philips 公司制的 X'Pert), 测定温度为 25°C 。

作为一例子, 电池 B 所使用的正极活性物质的 X 射线衍射图在图 3 中示出, 比较电池 E 所使用的正极活性物质的 X 射线衍射图在图 4 中示出。

在图 3 中, 出现了与碳酸锂 (A)、氢氧化铝 (B) 和氧化铝 (C) 相对应的峰, 从而确认存在有碳酸锂、氢氧化铝和氧化铝。另一方面, 在图 4 中, 确定仅存在有锂镍复合氧化物。

此外, 通过 X 射线衍射分析的结果, 确认金属铝的添加量与构成被

覆盖层中所含的氢氧化铝和氧化铝的铝的总量一致。

其中，在表 1 中，示出了相对于每 100 摩尔锂镍复合氧化物的金属铝的添加量，和相对于每 100 摩尔锂镍复合氧化物的碳酸锂的含量。

表 1

	相对于每 100 摩尔锂镍复合氧化物的金属铝的添加量(mol)	相对于每 100 摩尔锂镍复合氧化物的碳酸锂的含量 (mol)
电池 A	0.5	0.5
电池 B	3	2.1
电池 C	5	5
比较电池 D	10	5.5
比较电池 E	0	0
比较电池 F	0	3
比较电池 G	5	0.3
比较电池 H	5	6

(评价)

使用上述得到的电池 A—H，在环境温度为 25℃下，以 50mA 的充电电流充电，直至达到 4.2V 的充电终止电压，接下来，以 50mA 的放电电流放电，直至达到 2.5V 的放电终止电压，重复该循环 5 次。然后，进行充电，使得各电池的充电率为 60%。其中，通过交流阻抗法，以频率为 0.1Hz，测定阻抗。

对测定了阻抗后的电池，以 50mA 的电流进行充电，直至达到 4.2V 的终止电压。充电后的电池在 60℃下保存 56 天。

保存后，对于这些电池，重复上述充放电循环 5 次，按上述方法进行充电，使得各电池的充电率为 60%。对于这样充电的电池，以频率为 0.1Hz，测定阻抗。另外，测定的阻抗值与是电动汽车等中作为必要特

性的输出特性相关，阻抗值越低，输出特性越优异。

得到的结果在表 2 中示出。在表 2 中，示出了初期容量、保存前后的阻抗值、和相对于保存前阻抗的保存后阻抗的增加率（阻抗增加率）（ $（[保存后的阻抗]-[保存前的阻抗]）\times 100/[保存前的阻抗]$ ）。

表 2

	初期容量 (mAh)	保存前的阻抗 (Ω)	保存后的阻抗 (Ω)	阻抗增加率 (%)
电池 A	250	70.2	74.0	5.4
电池 B	249	71.0	73.3	3.2
电池 C	239	76.5	78.4	2.5
比较电池 D	180	95.0	97.4	2.5
比较电池 E	252	66.5	80.3	20.8
比较电池 F	210	72.0	86.4	20.0
比较电池 G	243	92.0	100	8.7
比较电池 H	179	98.0	99.0	1.0

如表 2 中所示可知，覆盖锂镍复合氧化物的表面的层含有氧化铝、氢氧化铝和碳酸锂的电池，与仅含有锂镍氧化物作为正极活性物质的比较电池 E、覆盖层仅含有碳酸锂的比较电池 F 相比可知阻抗增加率减小，而保存后电池的劣化被抑制。

另一方面，对于构成覆盖层的氧化铝和氢氧化铝中所含的铝原子的总量为 10 摩尔的比较电池 D，初期容量降低。

因此，对于构成覆盖层的氧化铝和氢氧化铝中所含有的铝原子的总量是，相对于每 100 摩尔的锂镍复合氧化物，需要为 0.5—5 摩尔。

另外，由比较电池 G 的结果可知，如果相对于每 100 摩尔锂镍复合氧化物，碳酸锂的量不足 0.5 摩尔，初期的电阻会增高。此外，由比较电池 H 的结果可知，如果相对于每 100 摩尔锂镍复合氧化物，碳酸锂的

量大于 5 摩尔，初期容量会降低。

因此，锂镍复合氧化物的表面上形成的层中所含的碳酸锂的量是，相对于每 100 摩尔的锂镍复合氧化物，需要为 0.5—5 摩尔。

实施例 2

本实施例中，就使上述实施例 1 的锂镍复合氧化物的 Co 和 Al 的比率变化的情况进行调查。

（电池 I）

将 $\text{Ni}_{0.87}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ 表示的镍复合氢氧化物和氢氧化锂·1 水合物 ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) 混合，使得 Li: Ni: Co: Al=1.08: 0.87: 0.1: 0.03 (摩尔比)，从而制得一混合物。除使用该混合物外，按与制备上述电池 A 时相同的方法，制得非水电解质二次电池。将得到的电池称为电池 I。另外，所使用的锂镍复合氧化物由 $\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.87}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 表示。

（电池 J）

将 $\text{Ni}_{0.62}\text{Co}_{0.35}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ 表示的镍复合氢氧化物和氢氧化锂·1 水合物 ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) 混合，使得 Li: Ni: Co: Al=1.08: 0.62: 0.35: 0.03 (摩尔比)，从而制得一混合物。除使用该混合物外，按与制备上述电池 A 时相同的方法，制得非水电解质二次电池。将得到的电池称为电池 J。另外，使用的锂镍复合氧化物由 $\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.62}\text{Co}_{0.35}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 表示。

（电池 K）

将 $\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.35}(\text{OH})_2$ 表示的镍复合氢氧化物和氢氧化锂·1 水合物 ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) 混合，使得 Li: Ni: Co: Al=1.08: 0.55: 0.1: 0.35 (摩尔比)，从而制得一混合物。除使用该混合物外，按与制备上述电池 A 时相同的方法，制得非水电解质二次电池。将得到的电池称为电池 K。另外，所使用的锂镍复合氧化物表示为 $\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.35}\text{O}_2$ 。

（电池 L）

将 $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.35}\text{Al}_{0.35}(\text{OH})_2$ 表示的镍复合氢氧化物和氢氧化锂·1 水

合物 ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) 混合, 使得 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}=1.08:0.3:0.35:0.35$ (摩尔比), 从而制得一混合物。除使用该混合物外, 按与制备上述电池 A 时相同的方法, 制得非水电解质二次电池。将得到的电池称为电池 L。另外, 所使用的锂镍复合氧化物由 $\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.35}\text{Al}_{0.35}\text{O}_2$ 表示。

对上述得到的电池 I—L, 进行与实施例 1 同样的评价。得到的结果在表 3 中示出。

表 3

	Co: Al	初期容量 (mAh)	保存前的阻抗 (Ω)	保存后的阻抗 (Ω)	阻抗增加率 (%)
电池 I	0.1: 0.03	278	60.0	64.4	7.3
电池 J	0.35: 0.03	234	72.3	76.8	6.2
电池 K	0.1: 0.35	172	71.0	71.8	1.1
电池 L	0.35: 0.35	129	75.8	76.2	0.5

如表 3 中所示, 通过使用镍原子的 10—35 摩尔%被钴原子替换, 镍原子的 3—35 摩尔%被铝原子替换的锂镍复合氧化物, 保存后的阻抗增加率被抑制。

另外, 由电池 I 的结果可知, 如果钴原子和铝原子的比例降低, 有电阻率稍稍增高的倾向。此外, 由电池 L 的结果可知, 如果钴原子和铝原子的比例增高, 容量有些许的降低的倾向。

实施例 3

本实施例中, 就镍复合氧化物的金属元素 M 是铝以外的元素的情况进行调查。

(电池 M)

将 $\text{Ni}_{0.34}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}(\text{OH})_2$ 表示的镍复合氢氧化物和氢氧化锂·1 水合物 ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) 混合, 使得 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=1.08:0.34:0.33:$

0.33（摩尔比），从而制得一混合物。除使用该混合物外，按与制备上述电池 A 时相同的方法，制得非水电解质二次电池。将得到的电池称为电池 M。另外，所使用的锂镍复合氧化物由 $\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.34}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 表示。

（电池 N）

将 $\text{Ni}_{0.77}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.03}(\text{OH})_2$ 表示的镍复合氢氧化物和氢氧化锂·1 水合物（ $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ）混合，使得 Li：Ni：Co：Ti=1.08：0.77：0.2：0.03（摩尔比），从而制得一混合物。除使用该混合物外，按与制备上述电池 A 时相同的方法，制得非水电解质二次电池。将得到的电池称为电池 N。另外，所使用的锂镍复合氧化物表示为 $\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.77}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_2$ 。

对上述得到的电池 M—N，进行与实施例 1 同样的评价。得到的结果在表 4 中示出。

表 4

	金属元素 M	初期容量 (mAh)	保存前的阻抗 (Ω)	保存后的阻抗 (Ω)	阻抗增加率 (%)
电池 M	Mn	281	70.8	73.8	4.2
电池 N	Ti	253	67.2	71.1	5.8

如表 4 所示可知，即使锂镍复合氧化物的金属元素 M 是锰和钛的话，抑制了保存后的阻抗增加率。

实施例 4

本实施例中，使用金属元素 A 是钴的上述锂镍复合氧化物（A）。

（电池 O）

将 $\text{Ni}_{0.97}\text{Co}_{0.03}(\text{OH})_2$ 表示的镍复合氢氧化物和氢氧化锂·1 水合物（ $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ）混合，使得 Li：Ni：Co=1.08：0.97：0.03（摩尔比），从而制得一混合物。除使用该混合物外，按与制备上述电池 A 时相同的方法，制得非水电解质二次电池。将得到的电池称为电池 O。另外，所

使用的锂镍复合氧化物由 $\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{O}_2$ 表示。

(电池 P)

将 $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{OH})_2$ 表示的镍复合氢氧化物和氢氧化锂·1 水合物 ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) 混合, 使得 Li: Ni: Co=1.08: 0.7: 0.3 (摩尔比), 从而制得一混合物。除使用该混合物外, 按与制备上述电池 A 时相同的方法, 制得非水电解质二次电池。将得到的电池称为电池 P。另外, 使用的锂镍复合氧化物表示为 $\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 。

(电池 Q)

将 $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.7}(\text{OH})_2$ 表示的镍复合氢氧化物和氢氧化锂·1 水合物 ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) 混合, 使得 Li: Ni: Co=1.08: 0.3: 0.7 (摩尔比), 从而制得一混合物。除使用该混合物外, 按与制备上述电池 A 时相同的方法, 制得非水电解质二次电池。将得到的电池称为电池 Q。另外, 使用的锂镍复合氧化物表示为 $\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ 。

对上述得到的电池 O—Q, 进行与实施例 1 同样的评价。得到的结果在表 5 中示出。

表 5

	Co 的摩尔比	初期容量 (mAh)	保存前的阻抗 (Ω)	保存后的阻抗 (Ω)	阻抗增加率 (%)
电池 O	0.03	310	59	63.8	8.1
电池 P	0.3	276	65.8	71.0	7.9
电池 Q	0.7	259	69.2	74.1	7.1

如表 5 中所示可知, 即使锂镍复合氧化物 (A) 中所含的金属元素 A 仅为 Co 时, 也可以抑制保存后的阻抗增加率。此外还可知, 如果 Co 的摩尔比增加, 容量有一定程度的降低的倾向。

此外, 上述电池 O—Q 与例如含有作为正极活性物质的含有 Co 和其它金属元素的锂镍复合氧化物的电池 I—N 相比, 可知有阻抗增加率

稍微增高的倾向。

另外，上述实施例中，使用了金属元素 M 是 Al、Mn 或 Ti 的锂镍复合氧化物 (B)，然而，即使该金属元素 M 是 V、Cr、Fe 或 Y，也可以得到同样的效果。另外，这个情况也适用于锂镍复合氧化物 (A) 的情况。

此外，上述实施例中，使用难石墨化性碳作为负极活性物质，还可以使用天然石墨、人造石墨等作为负极活性物质。

此外，上述实施例中，使用了圆筒型的电池，但是使用方形等形状的电池也能取得同样的效果。

此外，上述实施例中，作为电解质的溶剂，使用了 PC 和 DMC 的混合溶剂，还可以使用其它的非水溶剂，例如碳酸乙烯酯等环状醚、二甲氧基乙烷等链状醚、丙酸甲酯等链状酯等非水溶剂，以及这些溶剂的多元混合溶剂也能取得同样的效果。

此外，上述实施例中，作为电解质的溶质，使用了 LiPF_6 ，但是使用例如 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 LiC_6HSO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等锂盐，或这些溶质的混合物，也能取得同样的效果。

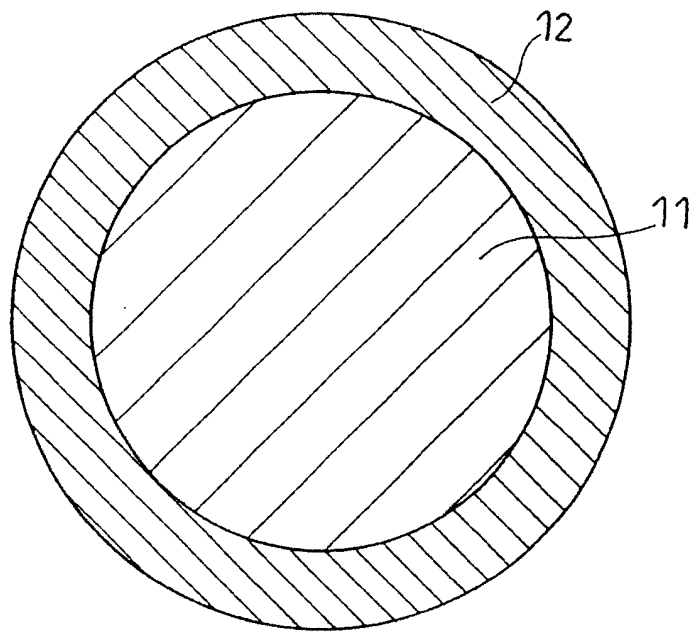


图1

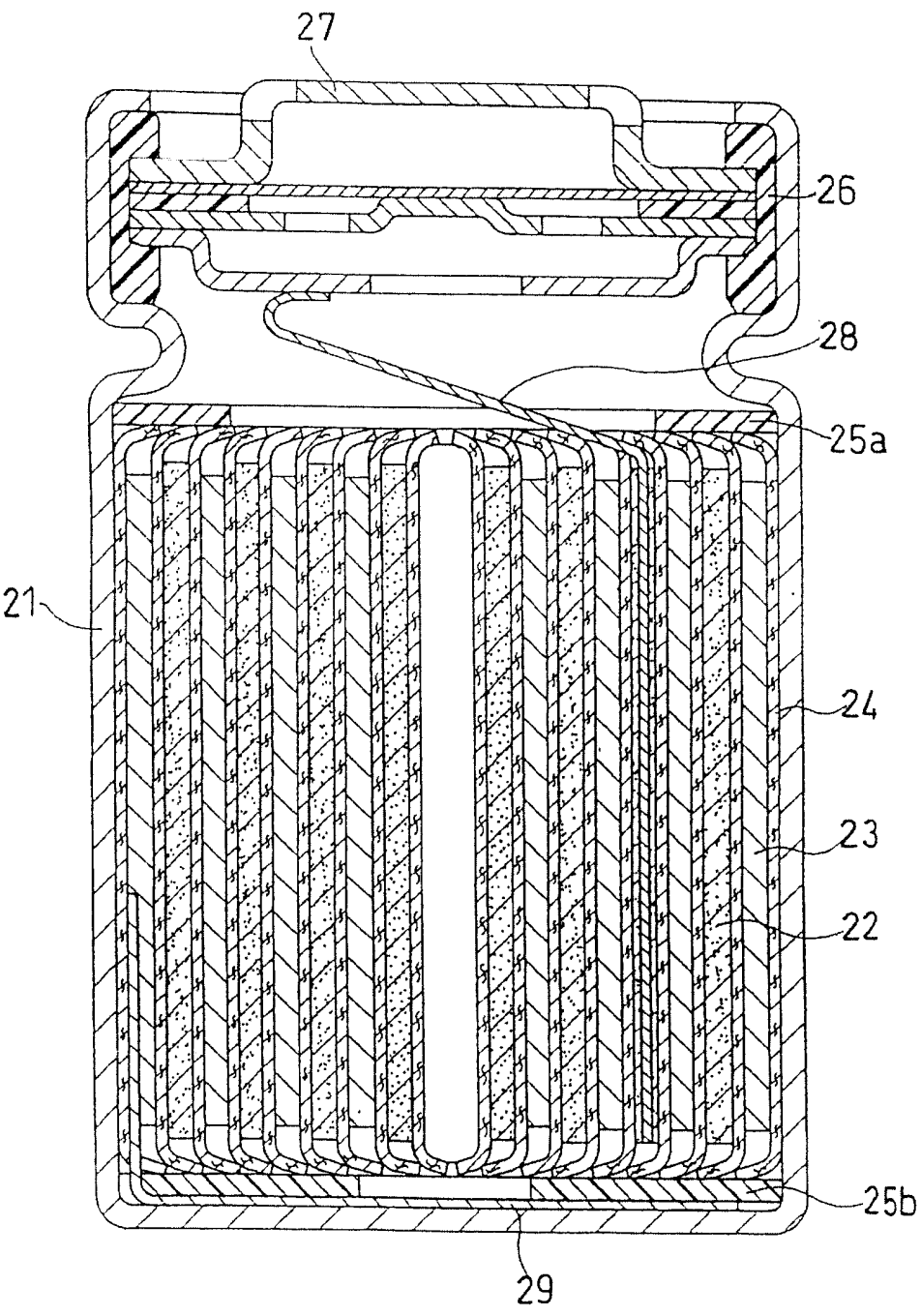


图2

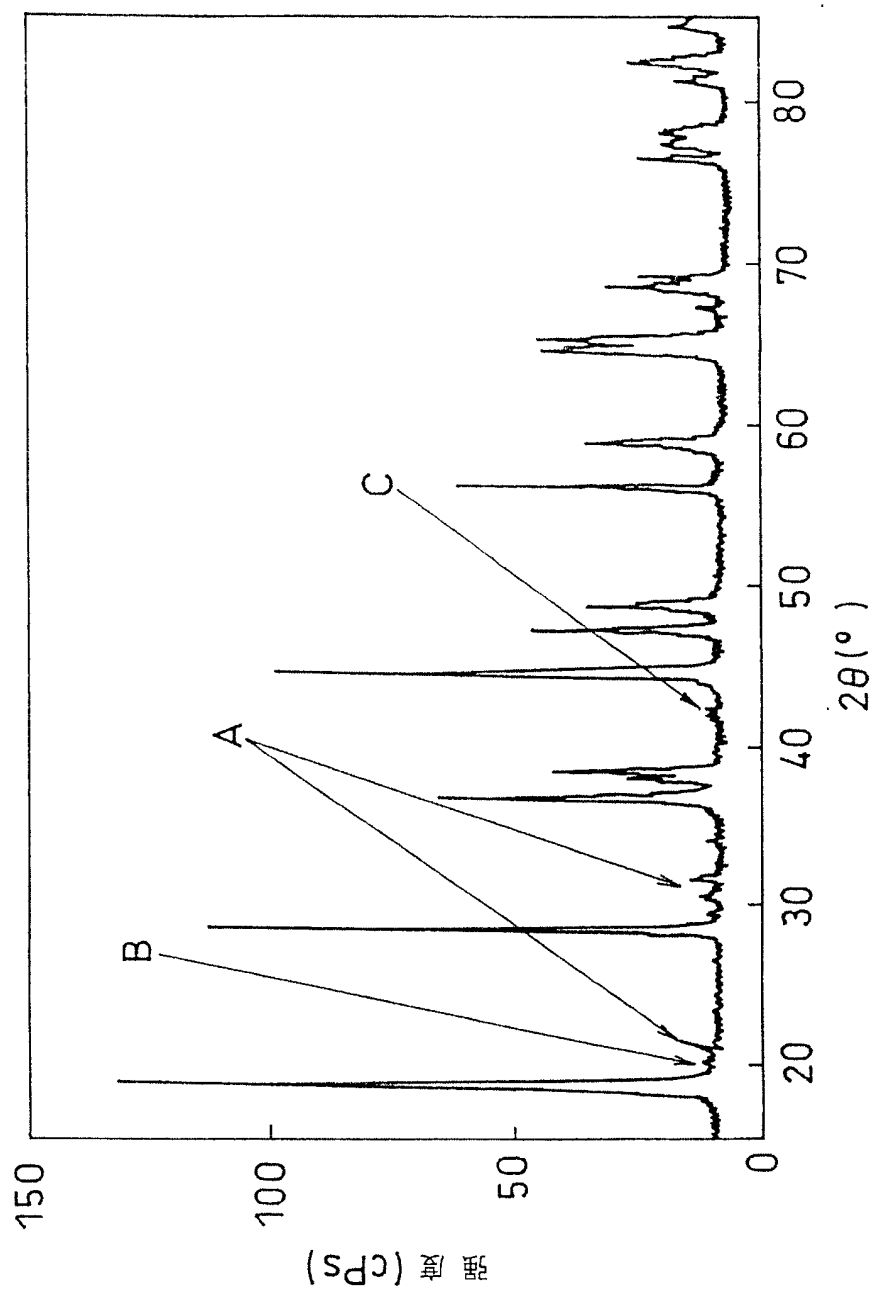


图3

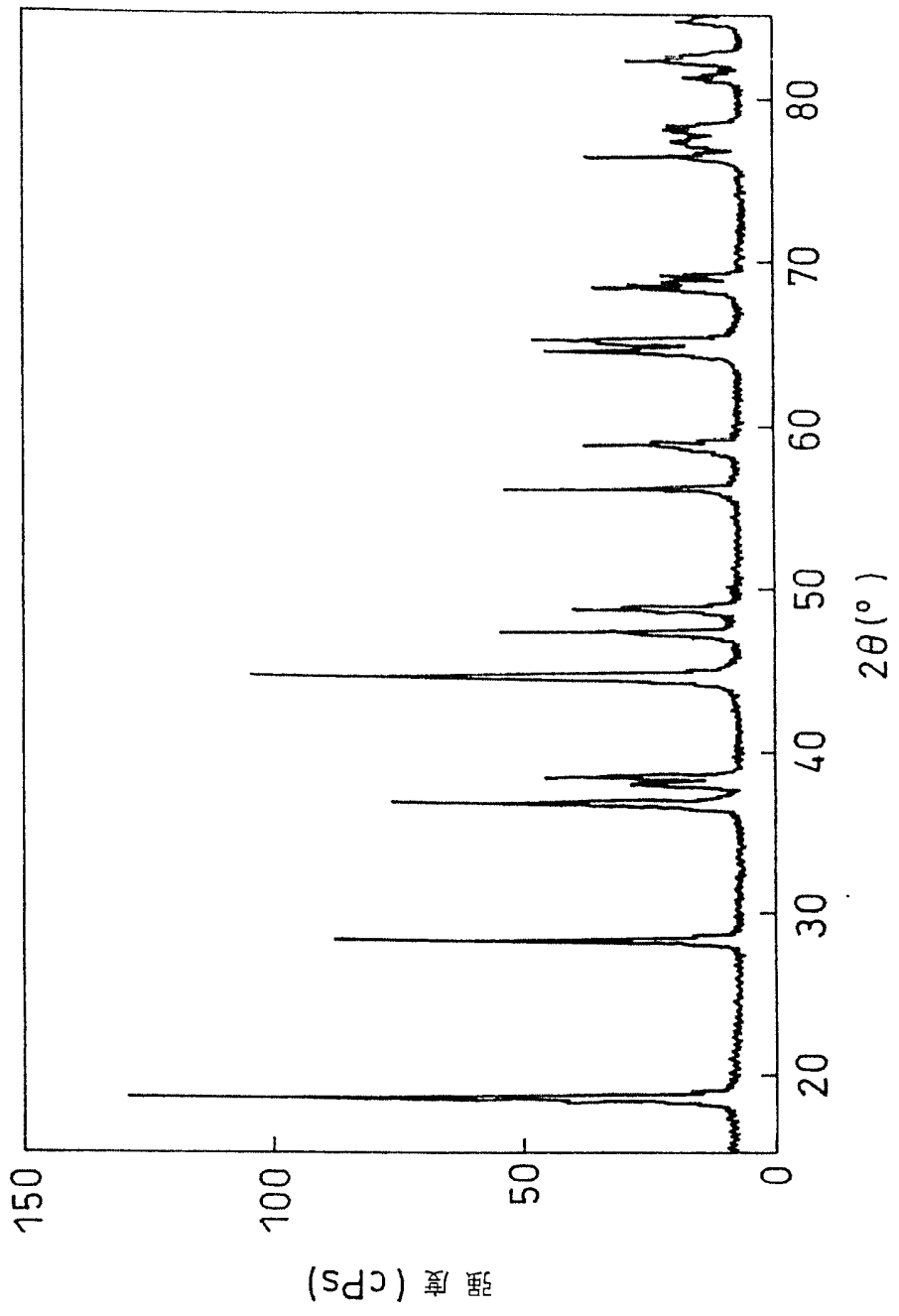


图4