



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106104867 A

(43)申请公布日 2016. 11. 09

(21)申请号 201580001684.X

H01M 4/485(2010.01)

(22)申请日 2015.02.16

H01M 10/05(2010.01)

H01M 2/10(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2016.02.26

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2015/054142 2015.02.16

(71)申请人 株式会社东芝  
地址 日本东京都

(72)发明人 栗山博道 吉川辉 猿渡秀乡  
村司泰章 山本大 西尾尚己

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司  
72002  
代理人 吴倩 张楠

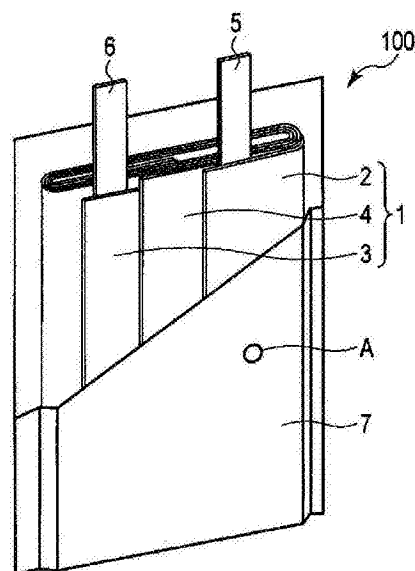
(51)Int. Cl.  
H01M 4/505(2010.01)

权利要求书1页 说明书19页 附图4页

(54)发明名称  
非水电解质电池及电池包

(57)摘要

一个实施方式涉及的非水电解质电池具备正极、负极和非水电解质。正极含有从含锰复合氧化物中选择的正极活物质。该含锰复合氧化物具有尖晶石型的晶体结构,且用通式 $Li_{1-a}Mn_{2-x}M_xO_4$ 表示。在该通式中,M为选自Mg、Ti、Cr、Fe、Co、Zn、Al及Ga中的至少1种元素。下标a在-1以上且1以下的范围内。下标x在0.22以上且0.7以下的范围内。负极含有从钛氧化物及含钛复合氧化物中选择的负极活性物质。正极的单位面积的容量p相对于负极的单位面积的容量n的比p/n在0.8以上且1以下的范围内。



1. 一种非水电解质电池,其具备:

正极,其含有从具有尖晶石型的晶体结构、且用通式 $\text{Li}_{1-a}\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ 表示的含锰复合氧化物中选择的正极活性物质,其中,M为选自Mg、Ti、Cr、Fe、Co、Zn、Al及Ga中的至少1种元素,下标a在-1以上且1以下的范围内,下标x在0.22以上且0.7以下的范围内,

负极,其含有从钛氧化物及含钛复合氧化物中选择的负极活性物质,和非水电解质;

所述正极的单位面积的容量p相对于所述负极的单位面积的容量n的比 $p/n$ 在0.8以上且1以下的范围内。

2. 根据权利要求1所述的非水电解质电池,其中,所述含锰复合氧化物的所述通式中的所述元素M为Al。

3. 根据权利要求2所述的非水电解质电池,其中,

所述正极含有第2正极活性物质,所述第2正极活性物质在相对于金属Li的氧化还原电位为 $3\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$ 以上且 $3.9\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$ 以下的电位范围中单位重量的容量为 $10\text{mAh/g}$ 以上且 $150\text{mAh/g}$ 以下;

所述正极中的所述第2正极活性物质的重量相对于所述含锰复合氧化物的重量的比为0.01以上且0.05以下。

4. 根据权利要求3所述的非水电解质电池,其中,所述第2正极活性物质选自锂钴复合氧化物、锂镍钴复合氧化物、锂镍钴锰复合氧化物、锂锰钴复合氧化物及磷酸铁锂。

5. 根据权利要求2所述的非水电解质电池,其中,所述负极活性物质选自具有尖晶石型晶体结构的锂钛复合氧化物、具有斜方锰矿型结构的锂钛复合氧化物、单斜晶型二氧化钛及单斜晶型铌钛复合氧化物。

6. 根据权利要求2所述的非水电解质电池,其进一步具备收容了所述负极、所述正极及所述非水电解质的外包装材料;

所述外包装材料具有在 $0.2\sim 5\text{mm}$ 的范围内的厚度;

所述外包装材料是含有选自Fe、Ni、Cu、Sn及Al中的至少1种元素的金属制容器。

7. 根据权利要求2所述的非水电解质电池,其进一步具备收容了所述负极、所述正极及所述非水电解质的外包装材料;

所述外包装材料具有在 $0.1\sim 2\text{mm}$ 的范围内的厚度;

所述外包装材料为包含金属层和夹入了所述金属层的树脂层的层合薄膜制容器,所述金属层含有选自Fe、Ni、Cu、Sn及Al中的至少1种元素。

8. 一种电池包,其包含权利要求1~7中任1项所述的非水电解质电池。

9. 根据权利要求8所述的电池包,其中,包含彼此串联连接的5个所述非水电解质电池。

10. 根据权利要求8所述的电池包,其中,

具备多组电池组,所述多组电池组分别包含彼此串联连接的5个所述非水电解质电池;所述多组电池组彼此以串联、并联或组合串联及并联的方式连接。

## 非水电解质电池及电池包

### 技术领域

[0001] 本发明的实施方式涉及非水电解质电池及电池包。

### 背景技术

[0002] 通过构筑由12V系的铅蓄电池和锂离子二次电池并联连接而成的蓄电池系统,开发了表现出比以往的铅蓄电池系统更高的输入输出特性的系统。通过将这样的蓄电系统安装在例如汽车上,可期待利用再生能量的发电和怠速停止后的发动机再起所需的大电流放电。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2012-216549号公报

[0006] 专利文献2:日本特开2007-273154号公报

[0007] 专利文献3:日本特开2001-143705号公报

[0008] 非专利文献

[0009] 非专利文献1:GS Yuasa Technical Report 2004年12月第1卷第1号第10页~第15页

### 发明内容

[0010] 发明所要解决的问题

[0011] 本发明的目的在于,提供一种能够显示高的平均工作电压及优异的高温耐久性的非水电解质电池及电池包。

[0012] 用于解决问题的手段

[0013] 根据第1实施方式,提供一种非水电解质电池。该非水电解质电池具备正极、负极和非水电解质。正极含有从含锰复合氧化物中选择正极活性物质。该含锰复合氧化物具有尖晶石型的晶体结构,且用通式 $Li_{1-a}Mn_{2-x}M_xO_4$ 表示。在该通式中,M为选自Mg、Ti、Cr、Fe、Co、Zn、Al及Ga中的至少1种元素。下标a在-1以上且1以下的范围内。下标x在0.22以上且0.7以下的范围内。负极含有从钛氧化物及含钛复合氧化物中选择的负极活性物质。正极的单位面积的容量p相对于负极的单位面积的容量n的比p/n在0.8以上且1以下的范围内。

[0014] 根据第2实施方式,提供一种电池包。该电池包具备第1实施方式涉及的非水电解质电池。

### 附图说明

[0015] 图1是第1实施方式涉及的非水电解质电池的一个例子的部分切口立体图。

[0016] 图2是图1的A部的放大剖视图。

[0017] 图3是第1实施方式涉及的非水电解质电池的第2个例子的部分切口立体图。

[0018] 图4是第2实施方式涉及的电池包的一个例子的分解立体图。

[0019] 图5是表示图4所示的电池包的电路的方框图。

### 具体实施方式

[0020] 以下,参照附图对实施方式进行说明。再者,贯穿实施方式对于相同的构成标注同一符号,并将重复的说明省略。此外,各图是用于促进实施方式的说明和其理解的示意图,其形状及尺寸、比例等有与实际装置不同的地方,但这些可参酌以下的说明和公知的技术适宜地进行设计变更。

[0021] (第1实施方式)

[0022] 根据第1实施方式,提供一种非水电解质电池。该非水电解质电池具备正极、负极和非水电解质。正极含有从含锰复合氧化物中选择正极活性物质。该含锰复合氧化物具有尖晶石型的晶体结构,可用通式 $\text{Li}_{1-a}\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ 表示。在该通式中,M为选自Mg、Ti、Cr、Fe、Co、Zn、Al及Ga中的至少1种元素。下标a在-1以上且1以下的范围内。下标x在0.22以上且0.7以下的范围内。负极含有从钛氧化物及含钛复合氧化物中选择负极活性物质。正极的单位面积的容量p相对于负极的单位面积的容量n的比p/n在0.8以上且1以下的范围内。

[0023] 在采用怠速停止系统的汽车中,特别是在电动汽车或混合动力汽车中,在汽车发动机的再起动机时,要求从电池系统(battery system)放电大电流。因此,这样的电池系统要求优异的大电流特性。但是,已知在这样的电池系统中使用铅蓄电池时,铅蓄电池的寿命显著下降。认为其主要原因在于,在这样的电池系统中,如果在放电时产生大的电压下降,则在铅蓄电池的电极表面上形成硫酸铅的粗大粒子。为了抑制上述劣化,需要降低铅蓄电池的放电负载,将铅蓄电池维持在高的电压范围。认为抑制劣化的优选的电压范围为12.5V~14.0V。

[0024] 为了降低铅蓄电池的放电负载,开发了在铅蓄电池上并联连接锂离子二次电池的蓄电系统。特别是,将负极中使用钛氧化物或钛复合氧化物、正极中使用具有尖晶石型晶体结构的锰酸锂( $\text{Li}_{1-a}\text{Mn}_2\text{O}_4$ )的锂离子二次电池5个串联连接而构成的电池组能够使平均工作电压在12V以上,因此可与铅蓄电池并联连接。

[0025] 另外,为了实现抑制铅蓄电池劣化具有效果的12.5V以上的范围的平均工作电压,需要想办法进一步提高平均工作电压。作为提高平均工作电压的方法的一种,可考虑将正极容量与负极容量的比率规定为1.0以下的方法。在该比率为1.0以下的锂离子二次电池中,正极可充电到高的电位。但是,在这样的锂离子二次电池中,Mn从用作正极的锰酸锂 $\text{Li}_{1-a}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 向电解液中的溶出变得显著,其结果是,容易产生容量下降和电阻上升。该Mn的溶出随着温度上升而增加,因此这样的锂离子二次电池难以设置在汽车的达到高温的部位(例如发动机室)等。此外,在这样的锂离子二次电池中,由于正极容量容易单方面减少,因此电池的各充电状态中的开路电压(OCV)可上升。其结果是,在设想从某电压的输出特性时,劣化了的电池与初期即刚出库后的电池相比,以低的充电状态输出,因此出现输出特性的下降。

[0026] 本发明人等进行了锐意研究,结果实现了能够解决上述课题的非水电解质电池。

[0027] 第1实施方式涉及的非水电解质电池所具备的正极含有从具有尖晶石型晶体结构的、用通式 $\text{Li}_{1-a}\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ 表示的含锰复合氧化物中选择正极活性物质。这里,M为选自Mg、Ti、Cr、Fe、Co、Zn、Al及Ga中的至少1种元素,下标a在-1以上且1以下的范围内,下标x在0.22

以上且0.7以下的范围内。下标a为该含锰复合氧化物的充电状态的指标,意味着a的值越大,越接近满充电状态。此外,下标x在用通式 $\text{Li}_{1-a}\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ 表示的含锰复合氧化物中表示用元素M置换锰Mn的量。

[0028] 锰Mn没有被元素M置换的锰酸锂 $\text{Li}_{1-a}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 在下标a为0.5以上的充电状态时,处于 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 相和 $\lambda\text{-MnO}_2$ 相的双相共存状态。通过用元素M置换锰酸锂中的锰Mn的一部分,可消除这样的双相共存状态,其结果是,能够使含锰复合氧化物的晶体结构稳定化。晶体结构稳定的含锰复合氧化物即使在下标a为0.5以上的充电状态下,也能够抑制Mn溶出。因此,这样的含锰复合氧化物能够显示出优异的高温耐久性。

[0029] 这里,如果置换量x小于0.22,则在含锰复合氧化物中残留双相共存状态,因此不能充分得到利用结构稳定化抑制劣化的效果。另一方面,如果置换量x大于0.7,则不能保持尖晶石型的晶体结构,反而带来结构的不稳定化。优选置换量x在0.3以上且0.55以下的范围内。此外,用通式 $\text{Li}_{1-a}\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ 表示的含锰复合氧化物含有的元素M优选为Al。

[0030] 而且,含有这样的含锰复合氧化物的正极的单位面积的容量p与含有从钛氧化物及含钛复合氧化物中选择的负极活性物质的负极的单位面积的容量n的比p/n为0.8以上且1以下的第1实施方式涉及的非水电解质电池,可充电到正极电位达到更高的电位,能够提高电池的平均工作电压。因此,第1实施方式涉及的非水电解质电池能够抑制Mn的溶出,其结果是能够一面显示优异的高温耐久性,一面显示高的平均工作电压。

[0031] 如果使p/n比低于0.8,则难得到进一步提高平均工作电压的效果。另一方面,如果使p/n比大于1,则平均工作电压下降。关于p/n比的调整方法,后面将详细叙述。优选p/n比在0.9以上且1.0以下的范围内。

[0032] 正极除了从上述含锰复合氧化物中选择的正极活性物质以外,还可含有第2正极活性物质。第2正极活性物质在相对于金属Li的氧化还原电位在 $3\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$ 以上且 $3.9\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$ 以下的电位范围中优选单位重量的容量为 $10\text{mAh/g}$ 以上且 $150\text{mAh/g}$ 以下。作为这样的第2正极活性物质,例如可列举出锂镍复合氧化物(例如 $\text{LiNiO}_2$ )、锂钴复合氧化物( $\text{LiCoO}_2$ )、锂镍钴复合氧化物(例如 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2, 0 < x < 1$ )、锂镍钴锰复合氧化物(例如 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2, 0 < x < 1, 0 < y < 1, 0 < x+y < 1$ )、锂锰钴复合氧化物(例如 $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2, 0 < x < 1$ )及磷酸铁锂( $\text{LiFePO}_4$ )。正极可含有1种以上这些第2正极活性物质。

[0033] 这样的第2正极活性物质在将正极中的上述含锰复合氧化物的含量规定为1重量份时,优选按0.01重量份以上且0.05重量份以下的含量含有。这里,各含量指的是正极的单位面积含有的含锰复合氧化物及第2正极活性物质各自的重量。第2正极活性物质的含量在将含锰复合氧化物的含量规定为1重量份时,更优选在0.02重量份以上且0.05重量份以下的范围内。

[0034] 正极通过按上述含量含有这样的第2正极活性物质,能够进一步抑制含锰复合氧化物 $\text{Li}_{1-a}\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ 的劣化。以下对其理由进行说明。

[0035] 含锰复合氧化物 $\text{Li}_{1-a}\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ 如果达到 $3\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$ 以下的电位,则可形成进一步含有Li的状态 $\text{Li}_{1+b}\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (下标b在0以上且1.0以下的范围内)。在如此Li过剩的状态的含锰复合氧化物 $\text{Li}_{1+b}\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ 中,晶体结构容易从立方晶的 $\text{Li}_{1-a}\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ 向正方晶变化,结构可变得不稳定。通过在含有含锰复合氧化物 $\text{Li}_{1-a}\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ 的正极中,含有 $3\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$ 以上且 $3.9\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$ 以下的电位范围中的单位重量的容量为 $10\text{mAh/g}$ 以上且 $150\text{mAh/g}$

以下的第2正极活性物质,可防止正极电位降至3V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)以下,可稳定地维持含锰复合氧化物Li<sub>1-a</sub>Mn<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>4</sub>的立方晶的晶体结构。特别是,正极通过在将含锰复合氧化物的含量规定为1重量份时,按0.01重量份以上且0.05重量份以下的含量含有第2正极活性物质,由此能够得到十分高的平均工作电压,另一方面能够充分防止含锰复合氧化物的电位降至3V以下。

[0036] 接着,对第1实施方式涉及的非水电解质电池更详细地进行说明。

[0037] 第1实施方式涉及的非水电解质电池具备负极、正极和非水电解质。负极可包含负极集电体和形成在负极集电体上的负极合剂层。

[0038] 负极集电体可包含表面没有承载负极合剂层的部分。该部分可作为负极极耳发挥作用。或者,负极还可进一步具备与负极集电体不同的另一负极极耳。

[0039] 负极活性物质可含在负极合剂层中。负极合剂层可根据需要进一步含有导电剂及粘合剂。

[0040] 正极可包含正极集电体和形成在正极集电体上的正极合剂层。正极集电体可包含表面没有承载正极合剂层的部分。该部分可作为正极极耳发挥作用。或者,正极还可进一步具备与正极集电体不同的另一正极极耳。

[0041] 从具有尖晶石型晶体结构的含锰复合氧化物Li<sub>1-a</sub>Mn<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>4</sub>中选择的正极活性物质可含在正极合剂层中。正极合剂层可含有具有尖晶石型晶体结构的1种或多种含锰复合氧化物Li<sub>1-a</sub>Mn<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>4</sub>。正极合剂层还可根据需要进行进一步含有第2正极活性物质、导电剂及粘合剂。

[0042] 正极和负极可构成电极组。在电极组中,正极合剂层和负极合剂层可隔着例如隔膜而对置。电极组可具有各式各样的结构。例如,电极组可具有堆叠(stack)型结构。堆叠型结构的电极组例如可通过以在正极合剂层与负极合剂层之间夹着隔膜的方式层叠多个正极及负极来得到。或者,电极组可具有卷绕型的结构。卷绕型的电极组例如可通过按一张隔膜、一张正极、再一张隔膜和一张负极的顺序将它们层叠,制作层叠体,以负极在外侧的方式卷绕该层叠体来得到。

[0043] 非水电解质电池可进一步具有负极端子及正极端子。负极端子通过将其一部分电连接在负极的一部分上,能够作为用于使电子在负极与外部端子之间移动的导体发挥作用。负极端子例如可连接在负极集电体上,特别是可连接在负极极耳上。同样,正极端子通过将其一部分电连接在正极的一部分上,能够作为用于使电子在正极与外部电路之间移动的导体发挥作用。正极端子例如可连接在正极集电体上,特别是可连接在正极极耳上。

[0044] 第1实施方式涉及的非水电解质电池可进一步具备外包装材料。外包装材料可收容电极组及非水电解质。非水电解质在外包装材料内可含浸到电极组中。正极端子及负极端子各自的一部分可从外包装材料伸出。

[0045] 以下,对负极、正极、非水电解质、隔膜、正极端子、负极端子及外包装材料更详细地进行说明。

[0046] (1) 负极

[0047] 作为负极集电体,可使用包含导电性高的材料的片材。例如,作为负极集电体,可使用铝箔或铝合金箔。在使用铝箔或铝合金箔时,其厚度例如为20μm以下,优选为15μm以下。铝合金箔中可含有镁、锌、硅等。此外,含在铝合金箔中的铁、铜、镍、铬等过渡金属的含

量优选为1%以下。

[0048] 含在负极中的负极活性物质优选为选自具有尖晶石型晶体结构的锂钛复合氧化物( $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (下标x根据充放电状态在0~3间变化))及具有斜方锰矿型的晶体结构的钛酸锂( $\text{Li}_{2+x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ (下标x根据充放电状态在0~2间变化))、单斜晶型二氧化钛( $\text{Li}_x\text{TiO}_2(\text{B})$ (下标x根据充放电状态在0~1间变化))、及单斜晶型铌钛复合氧化物(例如, $\text{Li}_x\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ (下标x根据充放电状态在0~4间变化))。负极也可含有1种或多种负极活性物质。更优选负极活性物质为具有尖晶石型晶体结构的锂钛复合氧化物。

[0049] 负极活性物质能以粒子的形态含在负极合剂层中。负极活性物质粒子的平均一次粒径优选为 $5\mu\text{m}$ 以下。平均一次粒径为 $5\mu\text{m}$ 以下时,能够充分确保有助于电极反应的有效面积,能够得到良好的大电流放电特性。

[0050] 负极活性物质粒子的比表面积优选为 $1\sim 10\text{m}^2/\text{g}$ 。比表面积为 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上时,有助于电极反应的有效面积充分,能够得到良好的大电流放电特性。另一方面,比表面积为 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下时,能够抑制与非水电解质的反应,抑制充放电效率的下降及贮藏时的气体发生。

[0051] 导电剂为提高集电性能可根据需要使用。导电剂的例子有碳材料。碳材料优选碱金属的嵌入性及导电性高。碳材料的例子有乙炔黑及碳黑。

[0052] 粘合剂用于使负极活性物质粒子和负极集电体结合。粘合剂的例子有聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVdF)、氟系橡胶、丁苯橡胶(SBR)、聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)及羧甲基纤维素(CMC)。

[0053] 含在负极合剂层中的负极活性物质、导电剂及粘合剂的比例优选分别为70~95重量%、0~25重量%及2~10重量%。

[0054] 负极例如可按以下步骤制作。首先,将负极活性物质、导电剂及粘合剂投入适当的溶剂例如N-甲基吡咯烷酮中,调制浆料。将该浆料涂布在负极集电体的表面上,使涂膜干燥。通过对干燥了的涂膜进行加压形成具有所希望的密度的负极合剂层,由此可得到负极。

[0055] (2)正极

[0056] 作为正极集电体,可使用含有导电性高的材料的片材。例如,作为正极集电体,可使用铝箔或铝合金箔。在使用铝箔或铝合金箔时,其厚度例如为 $20\mu\text{m}$ 以下,优选为 $15\mu\text{m}$ 以下。铝合金箔中可含有镁、锌、硅等。此外,含在铝合金箔中的铁、铜、镍、铬等过渡金属的含量优选为1%以下。

[0057] 导电剂为提高集电性能可根据需要使用。导电剂的例子有乙炔黑、碳黑及石墨。

[0058] 粘合剂用于使正极活性物质和正极集电体结合。粘合剂的例子有聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVdF)、氟系橡胶、丁苯橡胶(SBR)、聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)及羧甲基纤维素(CMC)。

[0059] 含在正极合剂层中的正极活性物质、导电剂及粘合剂的比例分别优选为80~95重量%、3~20重量%及2~7重量%。

[0060] 正极例如可按以下的步骤制作。首先,将从含锰复合氧化物中选择正极活性物质、任意的第2正极活性物质、导电剂及粘合剂投入到适当的溶剂例如N-甲基吡咯烷酮中,调制浆料。将该浆料涂布在正极集电体的表面上,使涂膜干燥。通过对干燥了的涂膜进行加压形成具有所希望的密度的正极合剂层,由此得到可正极。

[0061] (3)隔膜

[0062] 隔膜由绝缘性材料构成,可防止正极和负极的电接触。优选隔膜由非水电解质能够通过的材料构成,或者具有非水电解质能够通过形状。隔膜的例子有合成树脂制无纺布、聚乙烯多孔质薄膜、聚丙烯多孔质薄膜及纤维素系的隔膜。

[0063] (4)非水电解质

[0064] 非水电解质例如可含有非水溶剂、溶解于该非水溶剂中的电解质及添加剂。

[0065] 非水溶剂可以是用于非水电解质电池的公知的非水溶剂。非水溶剂的第1例为碳酸亚乙酯(EC)及碳酸亚丙酯(PC)等环状碳酸酯。非水溶剂的第2例为碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯及碳酸二乙酯等链状碳酸酯;  $\gamma$ -丁内酯、乙腈、丙酸甲酯、丙酸乙酯; 四氢呋喃及2-甲基四氢呋喃等环状醚; 以及二甲氧基乙烷及二乙氧基乙烷等链状醚。第2例的溶剂与第1例的溶剂相比一般粘度低。此外,非水溶剂可以是上述的第1例的溶剂和第2例的溶剂混合而成的溶剂。

[0066] 电解质例如为碱金属盐,优选为锂盐。优选电解质含有阴离子的范德华离子半径为0.25nm以上且0.4nm以下的至少1种锂盐。这样的锂盐的例子有六氟磷酸锂(LiPF<sub>6</sub>)、六氟砷酸锂(LiAsF<sub>6</sub>)及三氟甲磺酸锂(LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)。优选电解质为六氟磷酸锂(LiPF<sub>6</sub>)。非水电解质中的电解质的浓度优选为0.5~2摩尔/L。

[0067] (5)负极端子及正极端子

[0068] 优选负极端子及正极端子由导电性高的材料形成。在连接在集电体上时,为了降低接触电阻,优选这些端子由与集电体同样的材料形成。

[0069] (6)外包装材料

[0070] 作为外包装材料,例如可使用金属制容器或层合薄膜制容器,没有特别的限定。

[0071] 通过作为外包装材料使用金属制容器,能够实现耐冲击性及长期可靠性优异的非水电解质电池。通过作为外包装材料使用层合薄膜制容器,能够实现耐腐蚀性优异的非水电解质电池,同时能够谋求非水电解质电池的轻量化。

[0072] 金属制容器例如可使用厚度在0.2~5mm的范围内的容器。金属制容器更优选厚度为0.5mm以下。

[0073] 金属制容器优选含有选自Fe、Ni、Cu、Sn及Al中的至少1种。金属制容器例如可由铝或铝合金等制作。作为铝合金优选含有镁、锌、硅等元素的合金。在合金中含有铁、铜、镍、铬等过渡金属时,优选使其含量在1重量%以下。由此,可飞跃般地提高高温环境下的长期可靠性及耐冲击性。

[0074] 层合薄膜制容器例如可使用厚度在0.1~2mm的范围内的容器。层合薄膜的厚度更优选为0.2mm以下。

[0075] 层合薄膜可使用包含金属层和夹入该金属层的树脂层的多层薄膜。优选金属层含有选自Fe、Ni、Cu、Sn及Al中的至少1种元素。金属层还可含有合金。金属层为了轻量化而优选铝箔或铝合金箔。树脂层可使用例如聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、尼龙、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)等高分子材料。层合薄膜可通过热熔融粘合进行密封,成形成外包装材料的形状。

[0076] 作为外包装材料的形状,可列举出扁平型(薄型)、方型、圆筒型、硬币型、钮扣型等。外包装材料可根据用途而采用各种尺寸。例如,在将第1实施方式涉及的非水电解质电池用于便携式电子设备的用途时,可将外包装材料与搭载的电子设备的尺寸一致地形成小型的形状。或者,在为搭载于二轮~四轮的汽车等中的非水电解质电池时,容器可为大型电



池用容器。

[0077] (非水电解质电池中的正极的单位面积的容量 $p$ 相对于负极的单位面积的容量 $n$ 的比 $p/n$ 的调整方法)

[0078] 对于非水电解质电池中的正极的单位面积的容量 $p$ 相对于负极的单位面积的容量 $n$ 的比 $p/n$ ,例如可通过正极及负极的干燥后的电极合剂层的单位面积 $1\text{m}^2$ 的涂布量(正极: $M_{sc}$ ;负极: $M_{sa}$ )、活性物质的单位重量的容量(正极: $C_{mc}$ ;负极: $C_{ma}$ )及活性物质在电极合剂层中所占的重量比率(正极: $P_{ac}$ ;负极: $P_{aa}$ )来进行调整。

[0079] 如果将干燥后的电极合剂层的单位面积的涂布量设为 $M_s(\text{g}/\text{m}^2)$ 、将活性物质的单位重量的容量设为 $C_m(\text{mAh}/\text{g})$ 、将活性物质在电极合剂层中所占的重量比率设为 $P_a$ ,则可由(式1)算出电极的单位面积 $1\text{m}^2$ 的电容量 $C_s(\text{mAh}/\text{m}^2)$ 。

$$[0080] \quad C_s = C_m \times M_s \times P_a \quad (\text{式1})$$

[0081] 这里,关于正极,如果将干燥后的正极合剂层的单位面积 $1\text{m}^2$ 的涂布量设为 $M_{sc}$ 、将正极活性物质的单位重量的容量设为 $C_{mc1}$ 、将正极活性物质在正极合剂层中所占的重量比率设为 $P_{ac1}$ 、及将正极的单位面积 $1\text{m}^2$ 的电容量设为 $C_{sc}$ ,关于负极,如果将干燥后的负极合剂层的单位面积 $1\text{m}^2$ 的涂布量设为 $M_{sa}$ 、将负极活性物质的单位重量的容量设为 $C_{ma1}$ 、将负极活性物质在负极电极合剂层中所占的重量比率设为 $P_{aa1}$ 、将负极的单位面积 $1\text{m}^2$ 的电容量设为 $C_{sa}$ ,则可由以下的(式2)算出 $p/n$ 比。

$$[0082] \quad p/n = C_{sc}/C_{sa} = (C_{mc1} \times M_{sc1} \times P_{ac1}) / (C_{ma1} \times M_{sa1} \times P_{aa1}) \quad (\text{式2})$$

[0083] 由此式得知, $p/n$ 比为干燥后的电极合剂层的单位面积 $1\text{m}^2$ 的涂布量、活性物质的单位重量的容量及合剂层中的活性物质的重量比率的函数。

[0084] 此外,通过使式2变形,可得到下式3。

$$[0085] \quad M_{sc}/M_{sa} = (p/n) \times (C_{ma1} \times P_{aa1}) / (C_{mc1} \times P_{ac1}) \quad (\text{式3})$$

[0086] 活性物质的单位重量的容量(正极: $C_{mc1}$ ;负极: $C_{ma1}$ )可通过选择活性物质来进行调整。活性物质在电极合剂层中所占的重量比率(正极: $P_{ac1}$ ;负极: $P_{aa1}$ )可通过变更用于形成电极合剂层的浆料中的活性物质的比例来进行调整。在决定正极及负极各自的活性物质的种类及浆料的组成时,式3中的积 $C_{ma1} \times P_{aa1}$ 及积 $C_{mc1} \times P_{ac1}$ 为常数, $p/n$ 比为为有关 $M_{sc}/M_{sa}$ 比的函数。因而,在此种情况下,通过调整干燥后的正极合剂层的单位面积 $1\text{m}^2$ 的涂布 $M_{sc}$ 及干燥后的负极合剂层的单位面积 $1\text{m}^2$ 的涂布量 $M_{sa}$ ,可调整 $p/n$ 比。

[0087] 此外,在正极合剂层中含有第2正极活性物质时,分别用下述(式4)及(式5)更换上述(式2)及(式3)。在下述(式4)及(式5)中, $C_{mc2}$ 及 $P_{ac2}$ 分别为第2正极活性物质的单位重量的容量及第2正极活性物质在电极合剂层中所占的重量比率。

$$[0088] \quad p/n = C_{sc}/C_{sa} = \{(C_{mc1} \times M_{sc} \times P_{ac1}) + (C_{mc2} \times M_{sc} \times P_{ac2})\} / (C_{ma1} \times M_{sa} \times P_{aa1}) \quad (\text{式4})$$

[0089]

$$[0090] \quad M_{sc}/M_{sa} = (p/n) \times (C_{ma1} \times P_{aa1}) / \{(C_{mc1} \times P_{ac1}) + (C_{mc2} \times P_{ac2})\} \quad (\text{式5})$$

[0091] ( $p/n$ 比的测定方法)

[0092] 非水电解质电池中的正极的单位面积的容量 $p$ 相对于负极的单位面积的容量 $n$ 的比 $p/n$ 可从担载在各电极的一面上的电极合剂层的集电体的单位面积的容量算出。具体地讲,如下所述。

[0093] 1. 采样

[0094] 首先,准备作为测定对象的非水电解质电池。将准备的非水电解质电池放电到电池电压达到1.5V(vs.Li/Li<sup>+</sup>)以下。接着,将放电了的非水电解质电池在氩等不活泼气氛下解体。从解体的非水电解质电池中取出电极组。此时,注意正极和负极不要电接触。此外,以保持以下说明的图2所示那样的一正极—隔膜—负极—隔膜—正极—的重复结构的状态取出电极组。例如用陶瓷制的绝缘性镊子等将取出的电极组分离成隔膜、正极和负极。将如此得到的正极和负极分别浸入在碳酸甲乙酯等有机溶剂中,进行清洗。清洗后,使正极和负极干燥。

[0095] 在集电箔的两面上担载有各电极合剂层的情况下,通过采用N-甲基吡咯烷酮等溶剂将合剂层溶解等,将一面的合剂层除去。

[0096] 接着,从正极及负极上,采用切刀或剪刀或者照片裁切器,分别切取2cm见方的尺寸的电极片。将它们作为正极试样及负极试样。正极试样及负极试样分别各采集10个试样。

## [0097] 2. 充放电试验

[0098] 接着,分别使用按前面步骤制作的正极试样作为工作电极,使用金属锂作为对电极及参比电极,制作10个三极式电池。同样,分别使用前面制作的负极试样作为工作电极,再制作1组10个三极式电池。按以下步骤将这些三极式电池供于充放电试验。

[0099] 首先,对三极式电池进行充电。关于充电条件,将电流密度规定为0.3mA/cm<sup>2</sup>,对于正极的三极式电池将充电电压规定为4.3V,对于负极的三极式电池将充电电压规定为1.3V。将该充电在25℃环境下进行10小时。

[0100] 充电后,中止10分钟。接着,对三极式电池进行放电。作为放电条件,将电流密度规定为0.3mA/cm<sup>2</sup>,对于正极的三极式电池将放电终止电压规定为3.0V,对于负极的三极式电池将放电终止电压规定为1.8V。该放电在25℃环境下、在电流恒定的条件下进行。测定此时的放电容量,将得到的放电容量作为能1小时放电的电流值即1C。

[0101] 接着,对三极式电池进行再次充电。关于充电条件,将电流值设定在0.2C,对于正极的三极式电池将充电电压规定为4.3V,对于负极的三极式电池将充电电压规定为1.3V。该充电在25℃环境下进行到电流值达到0.05C。

[0102] 充电后,中止10分钟。接着,对三极式电池进行放电。关于放电条件,将电流值设定在0.2C,对于正极的三极式电池将放电终止电压规定为3.0V,对于负极的三极式电池将放电终止电压规定为1.8V。该放电在25℃环境下、在电流恒定的条件下进行。作为按0.2C的放电容量测定此时的放电容量。

[0103] 将采用正极试样制作的10个三极式电池的按0.2C的放电容量定义为正极的单位面积的容量p。此外,将采用负极试样制作的10个三极式电池的按0.2C的放电容量定义为负极的单位面积的容量n。采用如此得到的容量p及容量n能够算出容量比p/n。

[0104] <具有尖晶石型晶体结构的含锰复合氧化物的组成的确认方法>

[0105] 含在正极中的活性物质的组成可按以下步骤进行确认。

[0106] 与p/n比的测定方法中说明的采样方法同样地将非水电解质电池解体,从电极组中分离正极。对得到的正极,采用电感耦合等离子体发光分光分析(ICP分析)、SEM-EDX和粉末X射线衍射,鉴定活性物质的种类。

[0107] ICP分析按以下进行测定。由前面分离的正极,用刮铲等以刮取的方式剥取2g左右合剂粉末。将得到的粉末供于ICP分析。由ICP分析,算出典型金属元素、过渡金属元素的重

量比例。

[0108] SEM-EDX按以下进行测定。采用切刀或剪刀由分离的正极上切取大约1cm见方的尺寸的电极片。使用导电性的碳带等将电极片以平放的状态贴附在专用的试样托架上,对于电极片上表面的大约100 $\mu\text{m}$ 见方的区域,通过EDX元素分布(mapping)测定取得Mn、Ni、Co、Al及O的元素分布像(mapping像)。另一方面,由先前分离的正极上剥取合剂粉末,测定粉末X射线衍射。采用刮铲等以刮取的方式从正极上剥取几十mg合剂粉末。将剥取的粉末在玛瑙乳钵中粉碎,使具有50 $\mu\text{m}$ 以上的粒子形态的粗粒消失。对得到的粉末按 $10^\circ$ 以上且 $90^\circ$ 以下的 $2\theta$ 范围以每秒 $0.05^\circ$ 的扫描速度实施粉末X射线衍射测定。可从如此得到的SEM-EDX元素分布像和粉末X射线衍射测定中鉴定正极活性物质的种类和数量。

[0109] 通过从SEM-EDX元素分布像中确认元素分布,能够特定含在过渡金属复合氧化物粒子中的金属元素。此外,在第1及第2活性物质间含有共同的金属元素(Li除外)时,能够算出活性物质间的各金属元素的原子数比率。关于原子数比率的算出,取从10处不同的元素分布数据算出的值的平均值。

[0110] 另一方面,能够由粉末X射线衍射图案鉴定含在正极中的活性物质的晶体结构。在正极合剂层含有除具有尖晶石型晶体结构的含锰复合氧化物以外的第2正极活性物质时,该第2正极活性物质由于具有与具有尖晶石型晶体结构的含锰复合氧化物不同的晶格常数或晶体结构,所以通过粉末X射线衍射测定能够确认其存在。

[0111] 如此,通过组合SEM-EDX和粉末X射线衍射测定,能够鉴定正极活性物质的种类数和金属原子数比率。

[0112] 由按以上从ICP分析中得到的正极合剂中的金属元素重量比率和按以上从SEM-EDX中得到的活性物质间的金属原子数比率,可得到含锰复合氧化物中的M(M=Mg、Ti、Cr、Fe、Co、Zn、Al、Ga)与Mn的摩尔比,能够算出通式 $\text{Li}_{1-a}\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ 中的x。同样,对于第2正极活性物质,通过组合粉末X射线衍射图案、ICP分析、SEM-EDX,也能够鉴定活性物质组成。

[0113] (平均工作电压的测定方法)

[0114] 将相对于额定容量具有50%的充电率的状态下的开路电池电压( $\text{OCV}_{50}$ )作为电池的平均工作电压的指标。 $\text{OCV}_{50}$ 按以下进行测定。

[0115] 首先,以相对于额定容量达到50%的充电率的方式,在 $25^\circ\text{C}$ 环境下按电流1C速率进行0.5小时的充电。充电结束后,测定在 $25^\circ\text{C}$ 环境下放置1小时后的电池电压,将其值作为 $\text{OCV}_{50}$ 。

[0116] 这里,额定容量为在周围温度为 $20\pm 5^\circ\text{C}$ 时,用制造业者确定的方法充电到充电终止电压后,按0.2C速率恒电流放电到电池电压达到放电终止电压时的电容量。该额定容量的计算方法为JIS C8711中规定的方法。

[0117] <关于第2正极活性物质的容量>

[0118] 在正极含有第2正极活性物质时,其组成如前面说明的那样,可通过组合粉末X射线衍射图案、ICP分析及SEM-EDX来确认。第2正极活性物质的相对于金属Li的氧化还原电位在 $3\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$ 以上且 $3.9\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$ 以下的电位范围内的单位重量的容量可从确认的组成来估算。

[0119] 接着,参照附图对第1实施方式涉及的非水电解质电池的例子更详细地进行说明。

[0120] 图1是第1实施方式涉及的第1例的非水电解质电池的部分切口立体图。图2是图1

所示的非水电解质电池的A部的放大剖视图。

[0121] 图1及图2所示的非水电解质电池100具备扁平型的电极组1。

[0122] 扁平型的电极组1包含负极2、正极3和隔膜4。

[0123] 负极2如图2所示,具备负极集电体2a和担载在负极集电体2a上的负极合剂层2b。

正极3如图2所示,具备正极集电体3a和担载在正极集电体3a上的正极合剂层3b。

[0124] 在电极组1中,如图2所示,以在负极合剂层2b与正极合剂层3b之间夹着隔膜4的状态层叠负极2和正极3。这样的电极组1可按以下步骤得到。首先,以中间夹着隔膜4的方式层叠一张平板状的负极2和一张平板状的正极3。接着,将另一张隔膜4层叠在与负极2不相对的一方的正极合剂层3b上,制作层叠体。以负极2在外侧的方式卷绕该层叠体。接着,在拔出卷芯后进行加压,形成扁平形状。如此,可得到图1及图2所示的电极组1。

[0125] 在负极2上电连接有带状的负极端子5。在正极3上电连接有带状的正极端子6。

[0126] 图1及图2所示的非水电解质电池100进一步具备作为容器的层合薄膜制的外包装袋7。

[0127] 电极组1以将负极端子5及正极端子6的端部从外包装袋7中伸出的状态收容在层合薄膜制的外包装袋7内。在层合薄膜制的外包装袋7内收容有未图示的非水电解质。非水电解质含浸在电极组1中。外包装袋7的周缘部被热密封,由此将电极组1及非水电解质密封。

[0128] 接着,参照图3对第1实施方式涉及的第2例的非水电解质电池详细地进行说明。

[0129] 图3是第1实施方式涉及的第2例的非水电解质电池的部分切口立体图。

[0130] 图3所示的非水电解质电池100在外包装材料由金属制容器7a及封口板7b构成这一点上,与第1例的非水电解质电池100大不相同。

[0131] 图3所示的非水电解质电池100具备与第1例的非水电解质电池100的电极组1同样的电极组1。与第1例的不同之处在于,在图3所示的第2例中,将第1例中作为负极端子5使用的构件5a作为负极极耳使用,并将第1例中作为正极端子6使用的构件6a作为正极极耳使用。

[0132] 在图3所示的非水电解质电池100中,这样的电极组1被收容在金属制容器7a中。金属制容器7a中进一步收纳有非水电解质。金属制容器7a通过金属制的封口板7b被密封。

[0133] 封口板7b上安装有负极端子5及正极端子6。在正极端子6与封口板7b之间配置有绝缘构件7c。由此使正极端子6和封口板7b电绝缘。

[0134] 负极端子5如图3所示与负极极耳5a连接。同样,正极端子6与正极极耳6a连接。

[0135] 对于第1实施方式涉及的非水电解质电池,正极含有从用通式 $\text{Li}_{1-a}\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ 表示的含锰复合氧化物中选择正极活性物质,负极含有从钛氧化物及含钛复合氧化物中选择的负极活性物质。此外,正极的单位面积的容量p相对于负极的单位面积的容量n的比 $p/n$ 在0.8以上且1以下的范围内。因此,第1实施方式涉及的非水电解质电池能够兼顾提高平均工作电压的效果和抑制起因于高温环境下的正极劣化的输入输出特性下降的效果。其结果是,第1实施方式涉及的非水电解质电池能够显示高的平均工作电压,且能够显示优异的高温耐久性。

[0136] (第2实施方式)

[0137] 根据第2实施方式可提供一种电池包。该电池包具备第1实施方式涉及的非水电解

质电池。

[0138] 第2实施方式涉及的电池包也可具备多个非水电解质电池。多个非水电解质电池可彼此串联地电连接,也可彼此并联地电连接。或者,多个非水电解质电池还能以组合串联及并联的方式彼此连接。

[0139] 例如,第2实施方式涉及的电池包也可具备5个第1非水电解质电池。这些非水电解质电池可彼此串联地连接。此外,串联连接的非水电解质电池可构成电池组。即,第2实施方式涉及的电池包还可具备电池组。

[0140] 第2实施方式涉及的电池包可具备多组电池组。多个电池组能够以串联、并联或组合串联及并联的方式连接。

[0141] 以下,参照图4及图5对第2实施方式涉及的电池包的一个例子进行说明。

[0142] 图4是第2实施方式涉及的电池包的一个例子的分解立体图。图5是表示图4的电池包的电路的方框图。

[0143] 图4及图5所示的电池包20具备5个单电池21。单电池21为参照图3说明的第1实施方式涉及的一例扁平型非水电解质电池100。

[0144] 多个单电池21以向外部伸出的负极端子5及正极端子6朝相同方向靠齐的方式进行层叠,通过用粘结胶带22捆束而构成电池组23。这些单电池21如图5所示彼此串联地电连接。

[0145] 印制电路布线基板24与单电池21的负极端子5及正极端子6伸出的侧面相对地配置。在印制电路布线基板24上,如图5所示搭载有热敏电阻25、保护电路26及向外部设备通电用的端子27。再者,在与电池组23相对的印制电路布线基板24的表面上安装有绝缘板(未图示),以避免与电池组23的布线的不必要的连接。

[0146] 正极侧引线28与位于电池组23的最下层的正极端子6连接,其顶端被插入到印制电路布线基板24的正极侧连接器29中,进行电连接。负极侧引线30与位于电池组23的最上层的负极端子5连接,其顶端被插入到印制电路布线基板24的负极侧连接器31中,进行电连接。这些连接器29及31通过形成于印制电路布线基板24上的布线32及33与保护电路26连接。

[0147] 热敏电阻25检测单电池21的温度,并将其检测信号发送至保护电路26。保护电路26可在规定的条件下将保护电路26与向外部设备通电用的端子27之间的正(plus)侧布线34a及负(minus)侧布线34b切断。所谓规定的条件的一个例子,例如为热敏电阻25的检测温度达到规定温度以上时。此外,所谓规定的条件的另一个例子,例如为检测到单电池21的过充电、过放电、过电流等时。该过充电等的检测对各个单电池21或电池组23全体进行。检测各个单电池21时,可以检测电池电压,也可以检测正极电位或负极电位。为后者时,在各个单电池21中插入用作参比电极的锂电极。为图4及图5的电池包20时,在单电池21上分别连接用于检测电压的布线35。通过这些布线35将检测信号发送至保护电路26。

[0148] 在除了正极端子6及负极端子5突出的侧面之外的电池组23的三个侧面上,分别配置有由橡胶或树脂形成的保护片材36。

[0149] 电池组23与各保护片材36及印制电路布线基板24一起收纳在收纳容器37内。即,在收纳容器37的长边方向的两个内侧面和短边方向的内侧面上分别配置保护片材36,在短边方向的相反侧的内侧面上配置印制电路布线基板24。电池组23位于由保护片材36及印制

电路布线基板24围成的空间内。盖38安装在收纳容器37的上面。

[0150] 另外,在电池组23的固定中还可代替粘接胶带22而使用热收缩带。此时,在电池组的两侧面上配置保护片材,在缠绕了热收缩带后,使热收缩带热收缩而捆扎电池组。

[0151] 图4及图5中示出了串联连接单电池21的形态,但为了增大电池容量也可以是并联连接。还可将组装好的电池包进一步串联及/或并联地连接。

[0152] 另外,第2实施方式涉及的电池包的形态可以根据用途而适当变更。作为第2实施方式涉及的电池包的用途,优选要求大电流特性下的循环特性的用途。作为具体的用途,可以列举出数码相机的电源用、二轮~四轮混合动力电动汽车、二轮~四轮的电动汽车、助力自行车等车载用。第2实施方式涉及的电池包特别适合车载用。

[0153] 第2实施方式涉及的电池包由于具备第1实施方式涉及的非水电解质电池,因此能够显示高的平均工作电压,且能够显示优异的高温耐久性。

[0154] [实施例]

[0155] 以下,基于实施例对上述实施方式更详细地进行说明。

[0156] (实施例1-1)

[0157] 在实施例1-1中,按以下步骤制作实施例1-1的非水电解质电池。

[0158] <正极的制作>

[0159] 作为正极活性物质,准备具有尖晶石型晶体结构的铝置换锰酸锂 $\text{LiMn}_{1.6}\text{Al}_{0.4}\text{O}_4$ 的粉末。该氧化物为用铝置换了具有尖晶石型晶体结构的锰酸锂 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 中的Mn的一部分而得到的物质,是通式 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ 中M为Al、 $x=0.4$ 的物质。

[0160] 将该活性物质粉末91重量%、乙炔黑2.5重量%、石墨3重量%和聚偏氟乙烯(PVdF)3.5重量%添加在N-甲基吡咯烷酮(NMP)中进行混合,制备浆料。

[0161] 将该浆料涂布在厚度 $15\mu\text{m}$ 的由铝箔形成的集电体的两面上,并使涂膜干燥。接着,对干燥的涂膜进行加压。如此制作具有密度为 $2.8\text{g}/\text{cm}^3$ 的正极合剂层的正极。

[0162] <负极的制作>

[0163] 作为负极活性物质,准备具有尖晶石型晶体结构的钛酸锂 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的粉末。将该尖晶石型钛酸锂粉末、石墨、乙炔黑和PVdF添加在NMP中进行混合,制备浆料。此时,将尖晶石型钛酸锂粉末:石墨:乙炔黑:PVdF的配合比规定为85重量%:5重量%:3重量%:7重量%。

[0164] 接着,将该浆料涂布在厚度 $11\mu\text{m}$ 的由铝箔形成的集电体的两面上,并使涂膜干燥。接着,对干燥的涂膜进行加压。如此制作具有密度为 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 的负极合剂层的负极。

[0165] <电极组的制作>

[0166] 在按顺序分别层叠了按上述制作的正极、厚度 $20\mu\text{m}$ 的由聚乙烯制多孔质薄膜构成的隔膜、按上述制作的负极、另一张隔膜后,按照负极位于最外周的方式卷绕成涡旋状,制作电极组。通过在 $90^\circ\text{C}$ 下对其进行加热加压,制作宽58mm、高95mm、厚3.0mm的扁平状电极组。

[0167] 将得到的电极组收容在由厚度0.1mm的层合薄膜构成的外包装袋中,该层合薄膜由厚度 $40\mu\text{m}$ 的铝箔和形成在该铝箔的两面上的聚丙烯层构成,以残留一部分开口的方式将外包装袋的周缘部热密封。接着,在 $80^\circ\text{C}$ 进行24小时的真空干燥。

[0168] <非水电解液的制备>

[0169] 将碳酸亚乙酯(EC)和碳酸甲乙酯(MEC)按体积比达到1:2的方式混合,制备混合溶剂。将六氟磷酸锂(LiPF<sub>6</sub>)以1.0摩尔/L的浓度溶解于该混合溶剂中,制备非水电解液。

[0170] <电池的制作>

[0171] 经由顶端的开口向事先收容了电极组的外包装袋内注入非水电解液。接着,将开口热密封,从而使外包装袋密封,由此制作具有与图1及图2所示的结构同样的结构的实施例1-1的非水电解质电池。此外,按同样的制造条件,再制作1个实施例1-1的非水电解质电池。

[0172] <向初期状态的调整>

[0173] 接着,在25℃环境下将这些实施例1-1的非水电解质电池供于初充电。充电条件是以0.2C速率进行到电池电压达到2.8V。然后,将这些实施例1-1的非水电解质电池在环境温度50℃下保管50小时,由此进行老化。然后,在25℃的环境温度中以0.2C速率对这些实施例1-1的非水电解质电池进行放电直到达到1.5V。接着,将这些实施例1-1的非水电解质电池充电到充电率50%,作为初期状态。

[0174] <正极容量p与负极容量n的容量比p/n的测定>

[0175] 按前面说明的步骤,测定调整到初期状态的1个实施例1-1的非水电解质电池的容量比p/n、即正极的单位面积的容量p相对于负极的单位面积的容量n的比。实施例1-1的非水电解质电池的p/n比为0.98。

[0176] (实施例1-2)

[0177] 在实施例1-2中,作为正极活性物质,使用具有尖晶石型晶体结构的铝置换锰酸锂LiMn<sub>1.3</sub>Al<sub>0.7</sub>O<sub>4</sub>的粉末,及伴随着采用的正极活性物质的变更,调节正极浆料在集电极上的涂布量,使正极的单位面积的容量p与实施例1-1的正极的单位面积的容量p相同,除此以外,与实施例1-1同样地制作实施例1-2的两个非水电解质电池。采用的正极活性物质为将具有尖晶石型晶体结构的锰酸锂LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>中的Mn的一部分用铝置换得到的物质,为通式LiMn<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>4</sub>中M为Al、x=0.7的物质。

[0178] 按与实施例1-1同样的步骤将制作的实施例1-2的非水电解质电池调整至初期状态。接着,对调整至初期状态的实施例1-2的1个非水电解质电池,按与前面说明的同样的步骤测定容量比p/n。实施例1-2的非水电解质电池的p/n比与实施例1-1的相同,为0.98。

[0179] (实施例1-3)

[0180] 在实施例1-3中,作为正极活性物质使用具有尖晶石型晶体结构的铝置换锰酸锂LiMn<sub>1.75</sub>Al<sub>0.25</sub>O<sub>4</sub>的粉末,及伴随着采用的正极活性物质的变更,调节正极浆料在集电极上的涂布量,使正极的单位面积的容量p与实施例1-1的正极的单位面积的容量p相同,除此以外,与实施例1-1同样地制作实施例1-3的非水电解质电池。采用的正极活性物质为将具有尖晶石型晶体结构的锰酸锂LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>中的Mn的一部分用铝置换得到的物质,为通式LiMn<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>4</sub>中M为Al、x=0.25的物质。

[0181] 按与实施例1-1同样的步骤将制作的实施例1-3的非水电解质电池调整至初期状态。接着,对调整至初期状态的实施例1-3的1个非水电解质电池,按与前面说明的同样的步骤测定容量比p/n。实施例1-3的非水电解质电池的p/n比与实施例1-1的相同,为0.98。

[0182] (实施例2-1~2-5)

[0183] 在实施例2-1~2-5中,使用下表1所示的正极活性物质粉末,及伴随着采用的正极

活性物质的变更,调节正极浆料在集电极上的涂布量,使正极的单位面积的容量 $p$ 与实施例1-1的正极的单位面积的容量 $p$ 相同,除此以外,与实施例1-1同样地将实施例2-1~2-5的非水电解质电池各制作两个。即,在实施例2-1~2-5中,作为正极活性物质,使用将通式 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ 中的置换元素由Al分别变更为Mg、Cr、Fe、Co及Ga的元素M置换锰酸锂粉末。此外,在实施例2-1中,还将通式 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ 中的置换量 $x$ 变更为0.27。

[0184] 按与实施例1-1同样的步骤将制作的实施例2-1~2-5的非水电解质电池调整至初期状态。接着,对调整至初期状态的实施例2-1~2-5的1个非水电解质电池,按与前面说明的同样的步骤测定容量比 $p/n$ 。实施例2-1~2-5的非水电解质电池的 $p/n$ 比分别与实施例1-1的相同,为0.98。

[0185] (实施例3-1)

[0186] 在实施例3-1中,除了降低正极浆料的涂布量,使容量比 $p/n$ 达到0.9以外,与实施例1-1同样地制作两个实施例3-1的非水电解质电池。

[0187] 按与实施例1-1同样的步骤将制作的实施例3-1的非水电解质电池调整至初期状态。接着,对调整至初期状态的实施例3-1的1个非水电解质电池,按与前面说明的同样的步骤测定容量比 $p/n$ 。实施例3-1的非水电解质电池的 $p/n$ 比为0.9。

[0188] (实施例3-2)

[0189] 在实施例3-2中,除了降低正极浆料的涂布量,使容量比 $p/n$ 达到0.85以外,与实施例1-1同样地制作两个实施例3-2的非水电解质电池。

[0190] 按与实施例1-1同样的步骤将制作的实施例3-2的非水电解质电池调整至初期状态。接着,对调整至初期状态的实施例3-2的1个非水电解质电池,按与前面说明的同样的步骤测定容量比 $p/n$ 。实施例3-2的非水电解质电池的 $p/n$ 比为0.85。

[0191] (实施例4-1~4-3)

[0192] 在实施例4-1~4-3中,变更负极活性物质,并与负极活性物质的变更一致地调节负极浆料的涂布量,使负极的单位面积的容量 $n$ 与实施例1-1的负极的单位面积的容量 $n$ 相同,除此以外,与实施例1-1同样地将实施例4-1~4-3的非水电解质电池各制作两个。

[0193] 具体地讲,在实施例4-1中,使用具有斜方锰矿型结构的钛酸锂(LTO(R))。在实施例4-2中,使用单斜晶型二氧化钛( $\text{TiO}_2(\text{B})$ )。在实施例4-3中,使用单斜晶型铌钛复合氧化物( $\text{Nb}_2\text{TiO}_7(\text{NTO})$ )。

[0194] 按与实施例1-1同样的步骤将制作的实施例4-1~4-3的非水电解质电池调整至初期状态。接着,对调整至初期状态的实施例4-1~4-3各自的1个非水电解质电池,按与前面说明的同样的步骤测定容量比 $p/n$ 。实施例4-1~4-3的非水电解质电池的 $p/n$ 比分别与实施例1-1的相同,为0.98。

[0195] (实施例5-1~5-3)

[0196] 在实施例5-1~5-3中,在制备正极浆料时,进一步添加以下所示的第2正极活性物质,并伴随着使用第2正极活性物质,调节正极浆料在集电极上的涂布量,使正极的单位面积的容量 $p$ 与实施例1-1的正极的单位面积的容量 $p$ 相同,除此以外,与实施例1-1同样地将实施例5-1~5-3的非水电解质电池各制作两个。

[0197] 在实施例5-1中,作为第2正极活性物质,使用锂钴复合氧化物 $\text{LiCoO}_2$ 的粉末。使用的锂钴复合氧化物 $\text{LiCoO}_2$ 在3V(vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )以上且3.9V(vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )以下的电位范围及0.2C



的电流速率中的放电容量每1g为65mAh。此外,按将铝置换锰酸锂 $\text{LiMn}_{1.6}\text{Al}_{0.4}\text{O}_4$ 的粉末的重量规定为1时的相对重量为0.04的添加量添加锂钴复合氧化物。

[0198] 在实施例5-2中,作为第2正极活性物质使用与实施例5-1同样的锂钴复合氧化物的粉末。在实施例5-2中,按将铝置换锰酸锂 $\text{LiMn}_{1.6}\text{Al}_{0.4}\text{O}_4$ 的粉末的重量规定为1时的相对重量为0.02的添加量添加锂钴复合氧化物。

[0199] 在实施例5-3及5-4中,作为第2正极活性物质,分别使用锂镍钴复合氧化物 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的粉末及磷酸铁锂 $\text{LiFePO}_4$ 的粉末。使用的锂镍钴复合氧化物 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 在3V(vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )以上且3.9V(vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )以下的电位范围及0.2C的电流速率中的放电容量每1g为140mAh。此外,使用的磷酸铁锂 $\text{LiFePO}_4$ 在3V(vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )以上且3.9V(vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )以下的电位范围及0.2C的电流速率中的放电容量每1g为115mAh。第2正极活性物质的添加量与实施例5-1相同。

[0200] 按与实施例1-1同样的步骤将制作的实施例5-1~5-4的非水电解质电池调整至初期状态。接着,分别对调整至初期状态的实施例5-1~5-4的各1个非水电解质电池,按与前面说明的同样的步骤测定容量比p/n。实施例5-1~5-4的非水电解质电池的p/n比分别与实施例1-1的相同,为0.98。

[0201] (比较例1-1)

[0202] 在比较例1-1中,作为正极活性物质使用具有尖晶石型晶体结构的铝置换锰酸锂 $\text{LiMn}_{1.82}\text{Al}_{0.18}\text{O}_4$ 的粉末,不变更负极的制作步骤,根据正极活性物质的变更调节正极浆料在集电极上的涂布量,使容量比p/n达到1.2,除此以外,与实施例1-1同样地制作两个比较例1-1的非水电解质电池。使用的正极活性物质为将具有尖晶石型晶体结构的锰酸锂 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 中的Mn的一部分用铝置换得到的物质,为通式 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ 中M为Al、 $x=0.18$ 的物质。

[0203] 按与实施例1-1同样的步骤将制成的比较例1-1的非水电解质电池调整至初期状态。接着,对调整至初期状态的1个比较例1-1的非水电解质电池,按与前面说明的同样的步骤测定容量比p/n。比较例1-1的非水电解质电池的p/n比为1.2。

[0204] (比较例1-2)

[0205] 在比较例1-2中,作为正极活性物质使用具有尖晶石型晶体结构的铝置换锰酸锂 $\text{LiMn}_{1.15}\text{Al}_{0.85}\text{O}_4$ 的粉末,不变更负极的制作步骤,根据正极活性物质的变更调节正极浆料在集电极上的涂布量,使容量比p/n达到1.2,除此以外,与实施例1-1同样制作两个比较例1-2的非水电解质电池。使用的正极活性物质为将具有尖晶石型晶体结构的锰酸锂 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 中的Mn的一部分用铝置换得到的物质,为通式 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ 中M为Al、 $x=0.85$ 的物质。

[0206] 按与实施例1-1同样的步骤将制成的比较例1-2的非水电解质电池调整至初期状态。接着,对调整至初期状态的1个比较例1-2的非水电解质电池,按与前面说明的同样的步骤测定容量比p/n。比较例1-2的非水电解质电池的p/n比为1.2。

[0207] (比较例2-1)

[0208] 在比较例2-1中,除了增加正极浆料的涂布量使容量比p/n达到1.2以外,与实施例1-1同样地制作两个比较例2-1的非水电解质电池。

[0209] 按与实施例1-1同样的步骤将制成的比较例2-1的非水电解质电池调整至初期状态。接着,对调整至初期状态的比较例2-1的1个非水电解质电池,按与前面说明的同样的步骤测定容量比p/n。比较例2-1的非水电解质电池的p/n比为1.2。

[0210] (比较例2-2)

[0211] 在比较例2-2中,除了降低正极浆料的涂布量使容量比 $p/n$ 达到0.75以外,与实施例1-1同样地制作两个比较例2-2的非水电解质电池。

[0212] 按与实施例1-1同样的步骤将制成的比较例2-2的非水电解质电池调整至初期状态。接着,对调整至初期状态的比较例2-2的1个非水电解质电池,按与前面说明的同样的步骤测定容量比 $p/n$ 。比较例2-2的非水电解质电池的 $p/n$ 比为0.75。

[0213] [评价]

[0214] <SOC50%中的OCV的测定>

[0215] 对调整至初期状态的各实施例及比较例的非水电解质,按前面说明的步骤进行SOC50%中的OCV( $OCV_{50}$ )的测定。作为以比较例1-1的 $OCV_{50}$ 为基准(1.0)的相对值,下表1中示出各结果。

[0216] <高温循环试验>

[0217] 在55℃环境下,分别将各实施例及比较例的非水电解质电池供于10000次的充放电循环。充放电按10C速率在1.5V以上且2.8V以下的电压范围中进行。

[0218] <容量测定>

[0219] 在进行上述循环试验时,按以下的步骤对进行循环试验前后的各个非水电解质电池的容量进行测定。

[0220] 首先,对各个非水电解质电池进行充电。作为充电条件,将电流值设定在0.2C,将充电电压规定为2.8V。在25℃环境下,将该充电进行到电流值达到0.05C。

[0221] 充电后,中止10分钟。接着,对非水电解质电池进行放电。作为放电条件,将电流值设定在0.2C,将放电终止电压规定为1.5V。该放电在25℃环境中、在电流恒定的条件下进行。测定此时的放电量作为0.2C时的放电容量。将循环前的容量设定为 $C_s$ ,将循环后的容量设定为 $C_f$ ,算出容量维持率 $C_f/C_s$ 。作为以比较例1-1的 $C_f/C_s$ 为基准(=100)的相对值,将各实施例及比较例的非水电解质电池的容量维持率示于下表1中。

[0222] <电阻测定>

[0223] 在进行上述循环试验时,按以下的步骤对循环试验后的各个非水电解质电池的电阻值进行测定。

[0224] 首先,相对于额定容量将各个非水电解质电池充电到充电率50%。然后,在25℃环境下对这些非水电解质电池进行放电。这里的放电按10C速率实施10秒钟。按以下测定此时的电阻。首先,将施加电流前的电压规定为 $V_0$ 。另一方面,将从开始施加电流的时刻起10秒后的电压规定为 $V_{10}$ 。在将相当于10C速率的电流值规定为 $I_{10c}$ 时,放电10秒钟期间的电阻 $R_{10sec}$ 可从下述(式1)算出。

[0225]  $R_{10sec} = |V_1 - V_0| / I_{10c}$  (1)

[0226] 对各个非水电解质电池,测定10000次循环后的 $R_{10sec}$ 。作为以比较例1-1的10000次循环后的 $R_{10sec}$ 为基准(=1.0)的相对值,将各实施例及比较例的非水电解质电池的 $R_{10sec}$ 示于下表1中。

[0227]

表1

	正极活性物质 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$			负极活性物质	第2正极活性物质		p/n比	相对OCV50	相对容量维持率	相对电阻(劣化后)
	组成式	M	置换量x		组成	添加量(相对于LMO 1)				
实施例1-1	$\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.4}\text{O}_4$	Al	0.4	LTO(S)	-	-	0.98	1.03	103	0.63
实施例1-2	$\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.7}\text{O}_4$	Al	0.7	LTO(S)	-	-	0.98	1.05	105	0.62
实施例1-3	$\text{LiMn}_{1.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_4$	Al	0.25	LTO(S)	-	-	0.98	1.01	102	0.95
实施例2-1	$\text{LiMn}_{1.79}\text{Mg}_{0.27}\text{O}_4$	Mg	0.27	LTO(S)	-	-	0.98	1.01	102	0.91
实施例2-2	$\text{LiMn}_{1.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_4$	Cr	0.4	LTO(S)	-	-	0.98	1.03	103	0.63
实施例2-3	$\text{LiMn}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_4$	Fe	0.4	LTO(S)	-	-	0.98	1.03	103	0.63
实施例2-4	$\text{LiMn}_{1.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_4$	Co	0.4	LTO(S)	-	-	0.98	1.03	103	0.63
实施例2-5	$\text{LiMn}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$	Ga	0.4	LTO(S)	-	-	0.98	1.03	103	0.63
实施例3-1	$\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.4}\text{O}_4$	Al	0.4	LTO(S)	-	-	0.9	1.03	103	0.67
实施例3-2	$\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.4}\text{O}_4$	Al	0.4	LTO(S)	-	-	0.85	1.03	104	0.69
实施例4-1	$\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.4}\text{O}_4$	Al	0.4	LTO(R)	-	-	0.98	1.01	103	0.63
实施例4-2	$\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.4}\text{O}_4$	Al	0.4	TiO2(B)	-	-	0.98	1.01	103	0.63
实施例4-3	$\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.4}\text{O}_4$	Al	0.4	NTO	-	-	0.98	1.02	103	0.63
实施例5-1	$\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.4}\text{O}_4$	Al	0.4	LTO(S)	$\text{LiCoO}_2$	0.04	0.98	1.01	111	0.69
实施例5-2	$\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.4}\text{O}_4$	Al	0.4	LTO(S)	$\text{LiCoO}_2$	0.02	0.98	1.02	107	0.66
实施例5-3	$\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.4}\text{O}_4$	Al	0.4	LTO(S)	$\text{Li}_{0.1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	0.04	0.98	1.01	111	0.69
实施例5-4	$\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.4}\text{O}_4$	Al	0.4	LTO(S)	$\text{LiFePO}_4$	0.04	0.98	1.01	111	0.69
比较例1-1	$\text{LiMn}_{1.82}\text{Al}_{0.18}\text{O}_4$	Al	0.18	LTO(S)	-	-	1.2	1.00	100	1.00
比较例1-2	$\text{LiMn}_{1.15}\text{Al}_{0.85}\text{O}_4$	Al	0.85	LTO(S)	-	-	1.2	1.05	87	0.62
比较例2-1	$\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.4}\text{O}_4$	Al	0.4	LTO(S)	-	-	1.2	0.98	108	0.53
比较例2-2	$\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.4}\text{O}_4$	Al	0.4	LTO(S)	-	-	0.75	1.03	91	0.73

[0228] 从表1所示的结果得知:所有实施例中的非水电解质电池与比较例1-1的非水电解质电池相比,平均工作电压高,10000个循环后的容量维持率高,电阻上升率低。由此结果得

知:所有实施例的非水电解质电池均兼顾了比比较例1-1的非水电解质电池更高的平均工作电压和比比较例1-1的非水电解质电池更优异的高温耐久特性。

[0229] 特别是,从实施例1-1~1-3的结果得知:铝置换锰酸锂中的铝的置换量 $x$ 在0.22~0.7的范围内的实施例1-1~1-3的非水电解质电池兼顾了高的平均工作电压和高温耐久特性。

[0230] 另一方面,得知:铝置换锰酸锂中的铝的置换量 $x$ 为0.18的比较例1-1的非水电解质电池特别是高温耐久特性差。认为其主要原因是,在比较例1-1的非水电解质电池中,因铝置换锰酸锂中的铝的置换量过少,而没有充分实现锰酸锂的结构稳定化。此外得知:铝置换锰酸锂中的铝的置换量 $x$ 为0.85的比较例1-2的非水电解质电池特别是高温耐久特性差。认为其主要原因是,在比较例1-2的非水电解质电池中,因铝置换锰酸锂中的铝的置换量过多,而使尖晶石型的晶体结构不稳定化。

[0231] 由实施例1-1以及实施例2-1~2-5的结果得知:即使将置换锰酸锂中的锰的一部分的元素 $M$ 由铝变为其它元素,也实现了得到兼顾高的平均工作电压和优异的高温耐久特性的非水电解质电池这一同样的效果。

[0232] 从实施例1-1以及实施例3-1及3-2的结果得知:即使使 $p/n$ 比在0.8以上且1以下的范围内变化,也实现了得到兼顾高的平均工作电压和优异的高温耐久特性的非水电解质电池这一同样的效果。

[0233] 另一方面,得知: $p/n$ 比为1.2的比较例2-1的非水电解质电池与实施例的非水电解质电池相比,平均工作电压为低值。此外得知: $p/n$ 比为0.75的比较例2-2的非水电解质电池与实施例的非水电解质电池相比,相对容量维持率非常低。

[0234] 从实施例1以及实施例4-1~4-3的结果得知:即使变更使用的负极活性物质的种类,只要负极活性物质是从钛氧化物及含钛复合氧化物中选择的活性物质,就能够实现得到兼顾高的平均工作电压和优异的高温耐久特性的非水电解质电池这一同样的效果。

[0235] 而且,从实施例1-1以及实施例5-1~5-4的结果得知:通过使用第2正极活性物质,进一步提高了高温耐久性。

[0236] 对于以上说明的至少一个实施方式及实施例涉及的非水电解质电池,正极含有从用通式 $Li_{1-a}Mn_{2-x}M_xO_4$ 表示的含锰复合氧化物中选择的正极活性物质,负极含有从钛氧化物及含钛复合氧化物中选择的负极活性物质。此外,正极的单位面积的容量 $p$ 相对于负极的单位面积的容量 $n$ 的比 $p/n$ 在0.8以上且1以下的范围内。因此,该非水电解质电池能够兼顾提高平均工作电压的效果和抑制因高温环境下的正极劣化导致的输入输出特性下降的效果。其结果是,该非水电解质电池能够显示高的平均工作电压,且能够显示优异的高温耐久性。

[0237] 对本发明的几个实施方式进行了说明,但这些实施方式是作为例子而提示出的,其意图并非限定发明的范围。这些新颖的实施方式能够以其它各种方式实施,在不脱离发明的主旨的范围内,可以进行各种省略、置换、变更。这些实施方式和其变形包含于发明的范围、主旨中,同时包含于权利要求书中记载的发明和其均等的范围内。

[0238] 符号说明

[0239] 1 电极组,2 负极,2a 负极集电体,2b 负极合剂层,3 正极,3a 正极集电体,3b 正极合剂层,4 隔膜,5 负极端子,5a 负极极耳,6 正极端子,6a 正极极耳,7 外包装材料,7a 金属制容器,7b 封口板,7c 绝缘构件,20 电池包,21 单电池,22 粘结胶带,23 电池

组,24 印制电路布线基板,25 热敏电阻,26 保护电路,27 向外部端子通电用的端子,37 收纳容器,100 非水电解质电池。

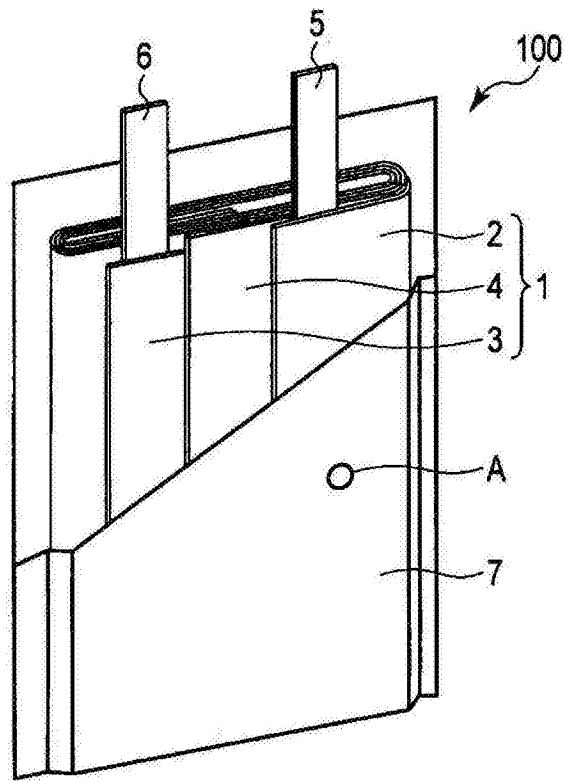


图1

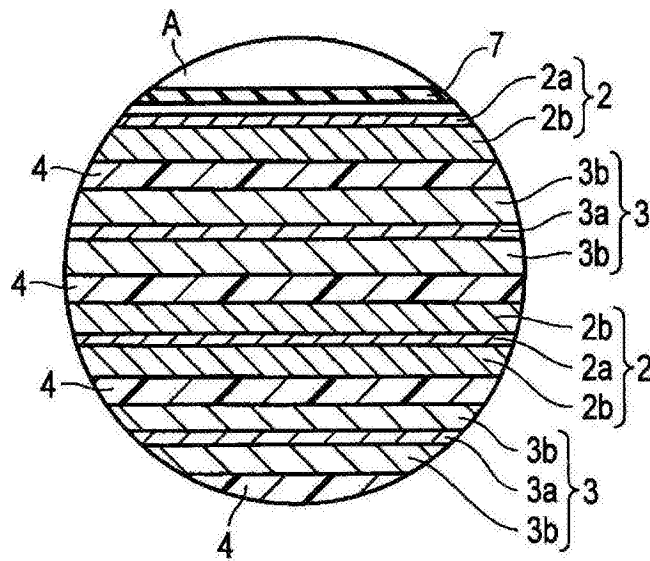


图2

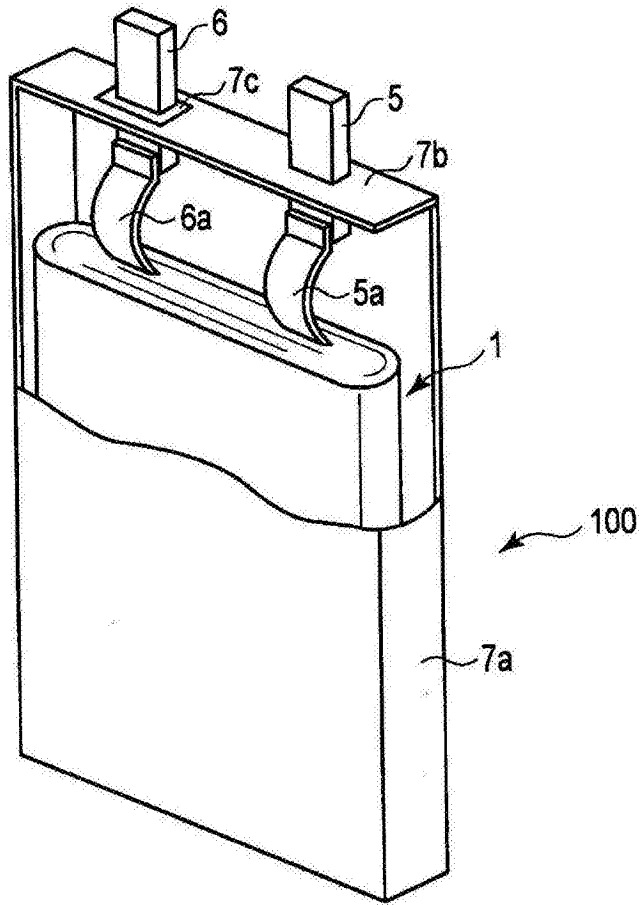


图3

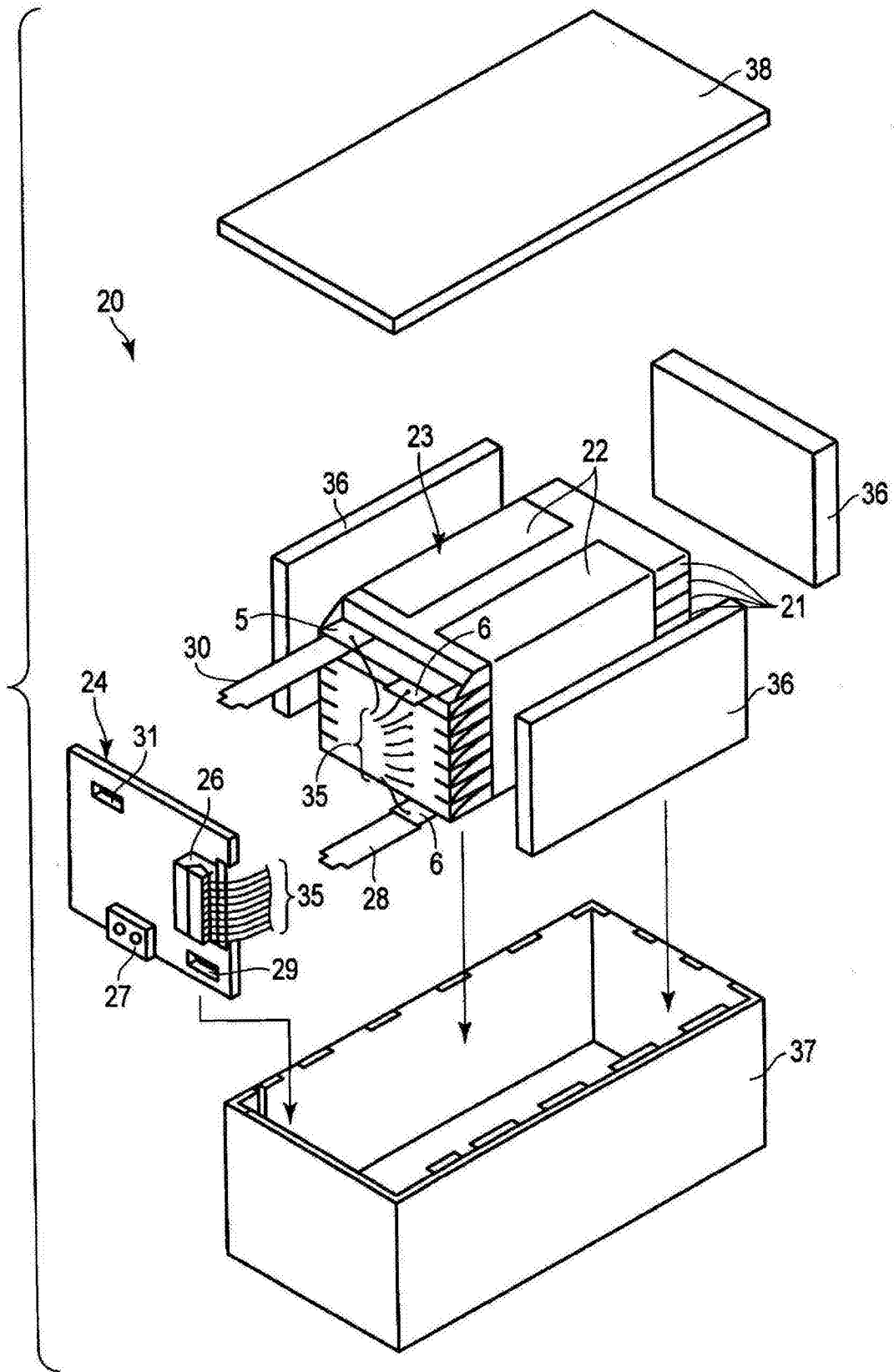


图4



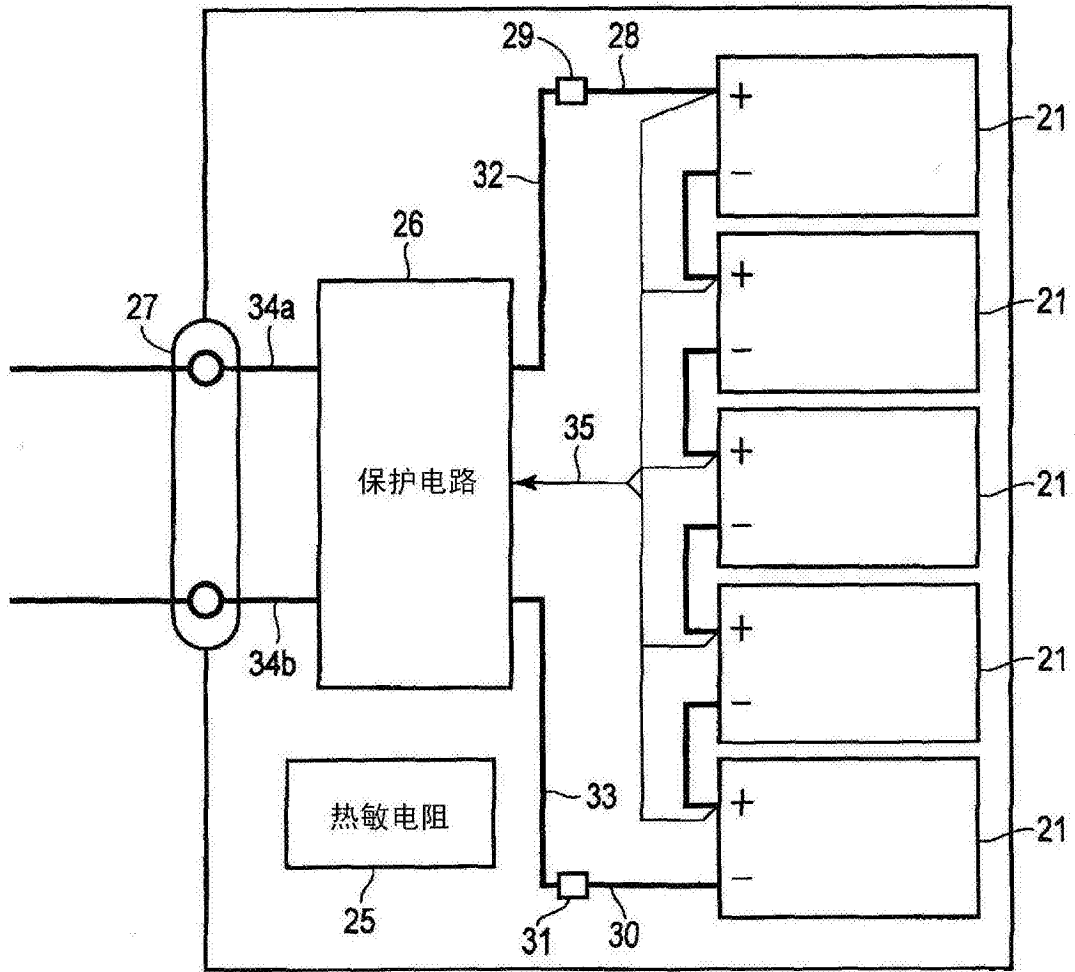


图5