



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102027617 A

(43) 申请公布日 2011. 04. 20

(21) 申请号 200980117751. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 06. 03

H01M 2/10 (2006. 01)

(30) 优先权数据

H01M 4/48 (2006. 01)

2008-147152 2008. 06. 04 JP

H01M 4/50 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

H01M 4/52 (2006. 01)

2010. 11. 16

H01M 4/58 (2006. 01)

H01M 4/66 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2009/002507 2009. 06. 03

(87) PCT申请的公布数据

W02009/147854 JA 2009. 12. 10

(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 名仓健祐

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 周欣 陈建全

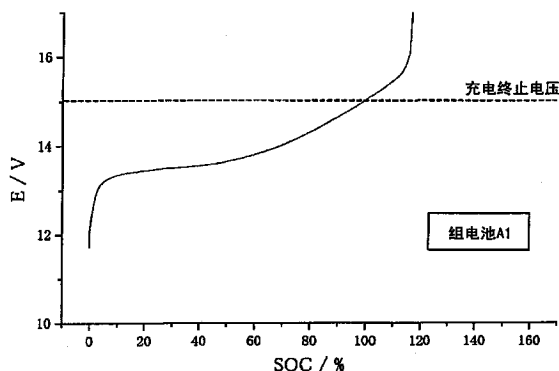
权利要求书 1 页 说明书 15 页 附图 4 页

(54) 发明名称

组电池

(57) 摘要

本发明提供一种将电池特性即充电电压行为不同的两种二次电池组合而成的组电池,所述二次电池具备正极、负极、配置在正极与负极之间的隔膜及非水电解质。也就是说,本发明涉及串联地电连接至少1个第1单电池和至少1个第2单电池而成的组电池。第2单电池与第1单电池相比充电末期的充电电压的变化大,且电池容量大。由此,可得到长期可靠性及过充电时的安全性优良的组电池。



1. 一种组电池，其特征在于，是将至少 1 个第 1 单电池和至少 1 个第 2 单电池串联连接而成的，

所述第 2 单电池与所述第 1 单电池相比，充电末期的充电电压的变化大，且电池容量大。

2. 根据权利要求 1 所述的组电池，其中，所述第 1 单电池的正极活性物质是具有层状结构的含锂复合氧化物。

3. 根据权利要求 2 所述的组电池，其中，所述含锂复合氧化物由通式 (1)： $\text{Li}_{1+a}[\text{Me}] \text{O}_2$ 表示，

通式 (1) 中，Me 为选自 Ni、Mn、Fe、Co、Ti 及 Cu 之中的至少 1 种， $0 \leq a \leq 0.2$ 。

4. 根据权利要求 2 所述的组电池，其中，所述含锂复合氧化物由通式 (2)： $\text{Li}_{1+a}[\text{Ni}_{1/2-z}\text{Mn}_{1/2-z}\text{Co}_{2z}] \text{O}_2$ 表示，

通式 (2) 中， $0 \leq a \leq 0.2$ 及 $z \leq 1/6$ 。

5. 根据权利要求 1 所述的组电池，其中，所述第 2 单电池的正极活性物质是具有尖晶石结构的含锂的锰复合氧化物。

6. 根据权利要求 5 所述的组电池，其中，所述含锂的锰复合氧化物由通式 (3)： $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{A}_y\text{O}_4$ 表示，

通式 (3) 中，A 为选自 Al、Ni、Co 及 Fe 之中的至少 1 种， $0 \leq x < 1/3$ 及 $0 \leq y \leq 0.6$ 。

7. 根据权利要求 1 所述的组电池，其中，所述第 2 单电池的正极活性物质是具有橄榄石结构的磷酸化合物。

8. 根据权利要求 7 所述的组电池，其中，所述磷酸化合物由通式 (4)： $\text{Li}_{1+a}\text{MPO}_4$ 表示，

通式 (4) 中，M 为选自 Mn、Fe、Co、Ni、Ti 及 Cu 之中的至少 1 种， $-0.5 \leq a \leq 0.5$ 。

9. 根据权利要求 1 所述的组电池，其中，所述第 1 单电池及所述第 2 单电池中的至少一方的单电池的负极活性物质是含锂的钛氧化物。

10. 根据权利要求 9 所述的组电池，其中，所述含锂的钛氧化物由通式 (5)： $\text{Li}_{3+3x}\text{Ti}_{6-3x}\text{O}_{12}$ 表示，

通式 (5) 中， $0 \leq x \leq 1/3$ 。

11. 根据权利要求 9 或 10 所述的组电池，其中，所述含锂的钛氧化物由粒径为 $0.1 \sim 8 \mu\text{m}$ 的一次粒子及粒径为 $2 \sim 30 \mu\text{m}$ 的二次粒子的混合物形成。

12. 根据权利要求 1 或 9 所述的组电池，其中，所述第 1 单电池及第 2 单电池之中的至少一方的单电池的负极集电体由铝或铝合金形成。

13. 根据权利要求 1 ~ 12 中的任一项所述的组电池，其中，所述第 1 单电池与第 2 单电池的电池大小不同。

14. 根据权利要求 1 ~ 12 中的任一项所述的组电池，其中，所述第 1 单电池与第 2 单电池的颜色不同。

15. 根据权利要求 1 ~ 12 中的任一项所述的组电池，其中，在所述第 1 单电池的表面附有第 1 识别标记，在所述第 2 单电池的表面附有第 2 识别标记，通过所述第 1 识别标记及所述第 2 识别标记能够识别所述第 1 单电池和所述第 2 单电池。

组电池

技术领域

[0001] 本发明涉及采用了多个单电池的组电池。

背景技术

[0002] 以往，具有优良的高倍率放电特性的铅蓄电池一直被广泛用作汽车的发动机起动用电池及各种产业用、业务用的备用电源。此外，也在研究在 EV(电动汽车)或 HEV(混合动力汽车)中的应用。

[0003] 可是，近年来，作为备用电源，为了电源的小型化及降低环境负荷，一直采用具有比铅蓄电池高的能量密度，且不使用铅的绿色的镍氢蓄电池或以锂离子二次电池为代表的非水电解液二次电池。

[0004] 作为汽车的发动机起动用电池，即使现在仍广泛使用铅蓄电池，但作为怠速制动器用电源一直在研究使用锂离子二次电池。此外，在以 Prius(商品名)等为代表的 HEV 中一直采用镍氢蓄电池。

[0005] 在小型便携式设备的电源中所用的锂离子二次电池中，确立了即使将其使用 10 年以上能量密度也不降低，可确保高的安全性及可靠性的技术。此外，还在实现锂离子二次电池的低成本化。所以，作为备用电源及车载用途，对高性能的锂离子二次电池的期待高涨。

[0006] 对于锂离子二次电池，电极活性物质的研究很盛行。例如，在非专利文献 1 中，提出了作为正极使用 $\text{LiAl}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ ，作为负极使用 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 。此外，在专利文献 1 中，提出了作为正极使用 $\text{Li}_{1-a}\text{Ni}_{1/2-x}\text{Mn}_{1/2-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($a \leq 1$ 、 $x < 1/2$)，作为负极使用 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 。

[0007] 专利文献 1：日本特开 2005-142047 号公报

[0008] 非专利文献 1：“化学快报”(Chemistry Letters)，日本化学会发行，35 卷，848-849 页，2006 年

[0009] 在非专利文献 1 中，将多个作为正极活性物质使用 $\text{LiAl}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 、作为负极活性物质使用 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 的电池串联连接，构成具有 6V、12V 或 24V 的电压的组电池。在将其作为一组进行充电控制时，由于正极及负极都在充电末期电位急剧变化，因此即使微小的容量偏差也导致单电池间的充电电压的偏差增大。在这种情况下，容量小的电池容易被过充电，因而有时长期可靠性降低。所以，在将非专利文献 1 的锂离子二次电池多个串联连接而成的组电池中，为了防止过充电，需要按每个单电池进行充电控制。可是，在采用锂离子二次电池的组电池作为备用电源及汽车发动机起动用电源时，上述的按每个单电池的充电控制导致成本大幅度增加。

[0010] 此外，还考虑了按每个单电池监视电池电压，只在组电池的两端控制电流的方法。可是，在该方法中，由于基于容量最小的单电池的电压结束充电，因此不能充分发挥组电池的性能。这样，从组电池的性能的观点来看，该方法不太有效。

[0011] 另外，在作为正极使用 $\text{Li}_{1-a}\text{Ni}_{1/2-x}\text{Mn}_{1/2-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($a \leq 1$ 、 $x < 1/2$)，作为负极使用

$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 的专利文献 1 所述的电池中, 在一般的充电终止电压 (在由石墨构成负极时, 为 4.2 ~ 4.4V) 下, 通常充电到在上述式中达到 $a = 0.3 \sim 0.5$ 左右。在如此的电池中, 如果因控制设备的故障等而使电池过充电, 则锂更加被脱嵌, 有时正极的热稳定性显著下降。

发明内容

[0012] 因此, 本发明的目的在于, 为了解决上述以往的问题, 提供一种长期可靠性及过充电时的安全性优良的组电池。

[0013] 本发明的组电池的特征在于: 是将至少 1 个第 1 单电池和至少 1 个第 2 单电池串联连接而成的组电池,

[0014] 所述第 2 单电池与所述第 1 单电池相比, 充电末期的充电电压的变化大, 且电池容量大。

[0015] 优选所述第 1 单电池的正极活性物质是具有层状结构的含锂复合氧化物。

[0016] 优选所述含锂复合氧化物由通式 (1): $\text{Li}_{1+a}[\text{Me}]_2\text{O}_2$ (通式 (1) 中, Me 为选自 Ni、Mn、Fe、Co、Ti 及 Cu 之中的至少 1 种, $0 \leq a \leq 0.2$) 表示。

[0017] 优选所述含锂复合氧化物由通式 (2): $\text{Li}_{1+a}[\text{Ni}_{1/2-z}\text{Mn}_{1/2-z}\text{Co}_{2z}]\text{O}_2$ (通式 (2) 中, $0 \leq a \leq 0.2$ 及 $z \leq 1/6$) 表示。

[0018] 优选所述第 2 单电池的正极活性物质是具有尖晶石结构的含锂的锰复合氧化物。

[0019] 优选所述含锂的锰复合氧化物由通式 (3): $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{A}_y\text{O}_4$ (通式 (3) 中, A 为选自 Al、Ni、Co 及 Fe 之中的至少 1 种, $0 \leq x < 1/3$ 及 $0 \leq y \leq 0.6$) 表示。

[0020] 优选所述第 2 单电池的正极活性物质是具有橄榄石结构的磷酸化合物。

[0021] 优选所述磷酸化合物由通式 (4): $\text{Li}_{1+a}\text{MPO}_4$ (通式 (4) 中, M 为选自 Mn、Fe、Co、Ni、Ti 及 Cu 之中的至少 1 种, $-0.5 \leq a \leq 0.5$) 表示。

[0022] 优选所述第 1 单电池及所述第 2 单电池中的至少一方的单电池的负极活性物质是含锂的钛氧化物。

[0023] 优选所述含锂的钛氧化物由通式 (5): $\text{Li}_{3+3x}\text{Ti}_{6-3x}\text{O}_{12}$ (通式 (5) 中, $0 \leq x \leq 1/3$) 表示。

[0024] 优选所述含锂的钛氧化物由粒径为 $0.1 \sim 8 \mu\text{m}$ 的一次粒子及粒径为 $2 \sim 30 \mu\text{m}$ 的二次粒子的混合物形成。

[0025] 优选所述第 1 单电池及第 2 单电池之中的至少一方的单电池的负极集电体由铝或铝合金形成。

[0026] 优选所述第 1 单电池与第 2 单电池的大小不同。

[0027] 优选所述第 1 单电池与第 2 单电池的颜色不同。

[0028] 优选在所述第 1 单电池的表面上附有第 1 识别标记, 在所述第 2 单电池的表面上附有第 2 识别标记, 通过所述第 1 识别标记及所述第 2 识别标记能够识别所述第 1 单电池和所述第 2 单电池。

[0029] 根据本发明, 通过使正极活性物质与负极活性物质的组合、正极容量与负极容量的平衡、及组电池的电池构成最佳化, 能够提供通过降低容量偏差而使长期可靠性的

提高与过充电时的安全性的提高可以兼顾的组电池。可确保过充电时的正极的热稳定性。由于容量偏差的容许度大，因此能够简化充放电控制。

附图说明

[0030] 图 1 是表示本发明的实施例的组电池中所用的非水电解质二次电池的概略纵向剖视图。

[0031] 图 2 是表示本发明的实施例 1 的组电池 A1 的充电曲线的图示。

[0032] 图 3 是表示本发明的实施例 2 的组电池 A2 的充电曲线的图示。

[0033] 图 4 是表示以往的比较例 1 的组电池 B1 的充电曲线的图示。

[0034] 图 5 是表示以往的比较例 2 的组电池 C1 的充电曲线的图示。

[0035] 图 6 是表示以往的比较例 3 的组电池 B2 的充电曲线的图示。

[0036] 图 7 是表示以往的比较例 4 的组电池 C2 的充电曲线的图示。

具体实施方式

[0037] 本发明涉及将电池特性（充电电压行为）不同的两种二次电池组成而成的组电池，该二次电池具备正极、负极、配置在两极之间的隔膜、及非水电解质。

[0038] 也就是说，是串联地电连接至少 1 个第 1 单电池和至少 1 个第 2 单电池而成的组电池，其特征在于：第 2 单电池与第 1 单电池相比，充电末期的充电电压的变化大，且电池容量大。

[0039] 本发明的组电池包含串联地电连接的至少 1 个第 1 单电池和至少 1 个第 2 单电池。组电池也可以包含并联地电连接的多个同种的单电池。此外，作为本发明的组电池，例如，可列举出在 1 个电槽内装入多个单电池而成的模块电池。

[0040] 这里所说的所谓“充电电压的变化”，是恒电流充电时的充电电压的变化。此外，所谓“充电末期的充电电压”是在通常的锂离子二次电池中设定的充电终止电压（上限电压）。充电终止电压例如在负极活性物质是碳材料（例如石墨）时为 4.2 ~ 4.4V，在负极活性物质是含锂的钛氧化物（例如钛酸锂）时为 2.7 ~ 3.0V。此外，在采用具有尖晶石结构的锂镍锰氧化物这样的电位高的活性物质作为正极时，充电终止电压为 4.5 ~ 4.8V（负极活性物质为碳材料时）。

[0041] 组合第 1 单电池和第 2 单电池而成的组电池在充电末期（SOC100%附近），与由第 2 单电池单独构成组电池时相比，充电电压的变化小，在 SOC 超过 100% 的过充电区域，与由第 1 单电池单独构成组电池时相比，显示出充电电压上升这样的充电电压行为。

[0042] 这里，所谓“SOC”，表示充电状态，是相对于电池容量（理论容量）用百分率表示被充电的电量的值。在 SOC 为 100% 时，意味着电池为充满电的状态。

[0043] 第 1 单电池与第 2 单电池相比，充电末期的充电电压的变化小，因此与只由第 2 单电池构成组电池时相比，能够降低单电池间的容量偏差。即使在单电池间有容量偏差的情况下，单电池间的充电终止电压的偏差也不增大。

[0044] 在组电池被过充电而超过充电终止电压时，第 2 单电池与第 1 单电池相比，充电电压的变化大，过充电区域（SOC）小，因此与只由第 1 单电池构成组电池时相比，能够

使组电池中流动的过充电电流减少。

[0045] 通过组合采用第 1 单电池及第 2 单电池，单电池间的容量偏差减小，在长期可靠性提高的同时，过充电时的安全性也提高。

[0046] 第 1 单电池中，例如在以横轴为充电量 Q (SOC(%))、以纵轴为充电电压 V (V) 的充电曲线上，为了使 SOC100% 时的充电曲线的斜率 ($\Delta V/\Delta Q$) 为 0.01 以下，优选在充电末期 (SOC 为 80 ~ 110%) 中相对于充电量的充电电压的变化量小。

[0047] 第 2 单电池中，例如在以横轴为充电量 Q (SOC(%))、以纵轴为充电电压 V (V) 的充电曲线上，为了使 SOC100% 时的充电曲线的斜率 ($\Delta V/\Delta Q$) 为 0.01 以上，优选在充电末期 (SOC 为 90 ~ 110%) 中相对于充电量的充电电压的变化量急剧增大，过充电区域小。

[0048] 再有，上述第 1 单电池及第 2 单电池的充电曲线表示按规定的电流值进行恒电流充电时的电池的闭路电压的变化。第 2 单电池与第 1 单电池相比，充电末期的充电曲线的斜率 ($\Delta V/\Delta Q$) 大。

[0049] 关于第 1 单电池，在以 0.2 ~ 4CA 的恒电流充电时，SOC100% 时的充电曲线的斜率 ($\Delta V/\Delta Q$) 更优选为 0.001 ~ 0.01。

[0050] 关于第 2 单电池，在以 0.2 ~ 4CA 的恒电流充电时，SOC100% 时的充电曲线的斜率 ($\Delta V/\Delta Q$) 更优选为 0.01 ~ 0.02。

[0051] 再有，C 为时间率，被定义为 $(1/X)CA = \text{额定容量 (Ah)}/X(\text{h})$ 。这里，X 表示将额定容量份额的电充电或放电的时间。例如，所谓 0.5CA，意味着电流值为额定容量 (Ah)/2(h)。

[0052] 此外，为了即使第 2 单电池发生制造上不可避免的容量偏差，第 2 单电池的电池容量也不会低于第 1 单电池的电池容量，优选第 2 单电池的电池容量比第 1 单电池的电池容量大 5% 以上。更优选第 2 单电池的电池容量比第 1 单电池的电池容量大 5 ~ 10%。

[0053] 上述的组合第 1 单电池和第 2 单电池而成的组电池显示出下述充电电压行为：在充电末期 (SOC100% 附近) 充电电压的变化小，在 SOC 超过 100% 的过充电区域中充电电压急剧增大。

[0054] 在组电池的充电末期，在充电末期中相对于电化学容量 (充电量) 的充电电压的变化量小的第 1 单电池的充电电压行为优先。因此，通过第 1 单电池可显著抑制单电池间的容量偏差。即使在单电池间有容量偏差时，单电池间的充电终止电压的偏差也不增大。

[0055] 如果组电池被过充电而超过充电终止电压，则充电电压急剧上升，显示过充电区域 (SOC) 小的第 2 单电池的充电特性，因此在组电池中流动的过充电电流大幅度衰减。这样，通过第 2 单电池大幅度提高过充电时的安全性。此外，由于过充电区域非常小，因此第 2 单电池中所用的正极活性物质在通常充电状态与过充电状态下的热稳定性几乎没有变化，可确保正极的热稳定性。

[0056] 如上所述，通过组合使用第 1 单电池及第 2 单电池，可得到长期可靠性及过充电时的安全性优良的组电池。

[0057] 为了容易得到上述充电电压行为，更显著地得到上述效果，在组电池中，优选尽量增大第 1 单电池的比例，尽量减小第 2 单电池的比例。

[0058] 在组电池只由多个第 2 单电池构成时, 如果单电池间容量偏差增大, 则充电末期的单电池间的电压偏差增大, 充电时容量小的单电池呈现过充电状态。因此, 长期可靠性容易下降。

[0059] 此外, 在组电池只由多个第 1 单电池构成时, 因设备故障等造成的控制错误, 过充电量增大, 有正极的热稳定性大幅度下降的可能性。

[0060] 以下, 对本发明的组电池的一实施方式(各构成要素及其制造方法)进行说明。

[0061] (1) 正极

[0062] 正极由例如正极集电体和形成于所述正极集电体上的正极合剂层形成。

[0063] 正极合剂层例如包含正极活性物质、导电材料及粘结剂。

[0064] 在第 1 单电池中, 优选采用以下的第 1 正极活性物质。

[0065] 作为第 1 正极活性物质, 优选充电末期的正极电位的变化小的正极材料。例如, 优选具有层结构的含锂复合氧化物。

[0066] 作为具有层结构的含锂复合氧化物, 优选由通式(1): $\text{Li}_{1+a}[\text{Me}]_2\text{O}_2$ (通式(1)中, Me 为选自 Ni、Mn、Fe、Co、Ti 及 Cu 之中的至少 1 种, $0 \leq a \leq 0.2$) 表示的含锂复合氧化物(以下称为化合物(1))。

[0067] 化合物(1)例如可通过将含有构成正极活性物质的元素的氧化物、氢氧化物或碳酸盐以达到所希望的组成的方式混合、然后烧成得到的混合物来合成。在采用将 2 种以上的过渡金属的粉末以纳米级分散而成的原料进行合成时, 优选采用球磨机等粉碎混合机充分混合尽可能微细的原料粉末。

[0068] 从电池的耐热性的观点出发, 优选化合物(1)是由通式(2): $\text{Li}_{1+a}[\text{Ni}_{1/2-z}\text{Mn}_{1/2-z}\text{Co}_{2z}]_2\text{O}_2$ (通式(2)中, $0 \leq a \leq 0.2$ 及 $z \leq 1/6$) 表示的含锂复合氧化物(以下称为化合物(2))。

[0069] 化合物(2)也可以用与上述相同的方法制作, 但由于镍及锰的粉末难分散, 因此优选利用共沉淀法等预先制备含有镍及锰的复合氢氧化物(氧化物), 采用其作为原料合成化合物(2)。例如, 优选的是, 在将用共沉淀法制备的 $[\text{Ni}_{1/2-z}\text{Mn}_{1/2-z}\text{Co}_{2z}](\text{OH})_2$ 和氢氧化锂充分混合后, 将得到的混合物形成颗粒状, 然后进行烧成。在这种情况下, 烧成温度例如大约为 $900 \sim 1100^\circ\text{C}$ 。

[0070] 在第 2 单电池中, 优选采用以下的第 2 正极活性物质。

[0071] 作为第 2 正极活性物质, 优选采用充电末期的正极电位的变化大的正极材料。具体而言, 优选具有尖晶石结构的含锂的锰复合氧化物、及具有橄榄石结构的磷酸化合物。

[0072] 作为具有尖晶石结构的含锂的锰氧化物, 优选由通式(3a): $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}]_2\text{O}_4$ (通式(3a)中, $0 < x < 0.33$) 表示的含锂复合氧化物(以下称为化合物(3a))。

[0073] 化合物(3a)例如可按以下方法制作。可通过将水锰矿(MnOOH)和氢氧化锂(LiOH)以达到所希望的组成的方式充分混合, 在空气中, 在大约 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 下烧成大约 10 ~ 12 小时(一次烧成)。此时, 也可以根据需要, 通过对上述烧成物(粉末)进行压制成形来制作颗粒。或者, 也可以通过对上述烧成物(粉末)进行造粒来制作造粒物。将该一次烧成物粉碎, 将得到的粉碎物在空气中在大约 $700 \sim 800^\circ\text{C}$ 下烧成大约 10 ~ 12 小时(二次烧成)。由此, 能够合成作为目的的正极活性物质。

[0074] 此外，作为具有尖晶石结构的含锂的锰氧化物，优选由通式 (3)： $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{A}_y\text{O}_4$ (通式 (3) 中，A 为选自 Al、Ni、Co 及 Fe 之中的至少 1 种， $0 \leq x \leq 1/3$ 及 $0 \leq y \leq 0.6$) 表示的含锂复合氧化物 (以下称为化合物 (3))。

[0075] 化合物 (3) 例如可按以下方法制作。可通过在水锰矿及氢氧化锂中混合选自氢氧化锂 ($\text{Al}(\text{OH})_3$)、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 及 FeOOH 之中的至少 1 种，以达到所希望的组成。然后，与化合物 (3a) 的情况同样地进行烧成。在采用 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 时，如果其添加量增加，则难以按纳米级充分混合分散镍和锰，因此，为了充分地分散它们，优选提高一次烧成温度。例如，优选将一次烧成温度规定为大约 $900 \sim 1100^\circ\text{C}$ 。在这种情况下，优选二次烧成温度低到大约 $600 \sim 800^\circ\text{C}$ ，作为返还高温烧成时有点欠缺的氧的温度条件。

[0076] 另外，为了以原子级充分分散镍和锰，优选预先制作含有镍和锰的复合氢氧化物，将其作为原料使用。例如，在制作 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ 时，以镍和锰的比率达到 1 : 3 的方式，用共沉淀法等制作复合氢氧化物 (氧化物)。在将得到的复合氧化物与氢氧化锂充分混合后，将该混合物急速加热到例如大约 1000°C 。在大约 1000°C 下保温大约 12 小时后，使温度降到大约 700°C 。在大约 700°C 下保温大约 48 小时后，自然冷却到室温。

[0077] 作为具有橄榄石结构的磷酸化合物，优选由通式 (4) $\text{Li}_{1+a}\text{MPO}_4$ (通式 (4) 中，M 为选自 Mn、Fe、Co、Ni、Ti 及 Cu 之中的至少 1 种， $-0.5 \leq a \leq 0.5$) 表示的化合物 (以下称为化合物 (4))。

[0078] 从工作电压落入通常在锂离子电池使用的大约 $3 \sim 4\text{V}$ 的范围的观点出发，更优选 M 为 Mn 或 Fe。

[0079] 上述化合物 (4) 例如可用以下的方法来制作。将含有构成所希望的正极活性物质的元素 M 及 Li 的氧化物、氢氧化物、碳酸盐、草酸盐或醋酸盐与磷酸铵混合，以达到所希望的组成。在还原气氛下对该混合物进行烧成。如此可合成磷酸化合物。在采用以纳米级分散有 2 种以上的过渡金属粉末的原料进行合成时，优选采用球磨机粉碎混合机充分混合尽可能微细的原料粉末。此外，为了提高导电性，也可以在原料中混合各种有机物等碳源，然后进行烧成。

[0080] 作为正极导电材，只要是在非水电解质二次电池的充放电时难以产生化学变化的电子传导性材料就可以，没有特别的限定。例如可列举出：乙炔黑、科琴碳黑、槽法炭黑、炉黑、灯黑及热裂法碳黑等碳黑类；碳纤维及金属纤维等导电性纤维类；氟化碳；铜、镍、铝及银等金属粉末类；氧化锌、钛酸钾及氧化钛等导电性金属氧化物；以及聚亚苯基衍生物这样的具有导电性的有机材料。它们可以单独使用，也可以两种以上组合使用。正极合剂层中的导电材料的含量没有特别的限定，但通常正极合剂层中的导电材料的含量优选为 $0 \sim 10$ 质量%，更优选为 $0 \sim 5$ 质量%。

[0081] 作为正极粘结剂，优选在非水电解质二次电池的充放电时不易产生化学反应、分解开始温度为 200°C 以上的聚合物。例如，可列举出：聚偏氟乙烯 (PVdF)、聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、聚四氟乙烯 (PTFE)、四氟乙烯 - 六氟丙烯共聚物 (FEP)、四氟乙烯 - 全氟烷基乙烯基醚共聚物 (PFA)、偏氟乙烯 - 六氟丙烯共聚物、偏氟乙烯 - 氯三氟乙烯共聚物、乙烯 - 四氟乙烯共聚物 (ETFE 树脂)、聚氯三氟乙烯 (PCTFE)、偏氟乙烯 - 五氟丙烯共聚物、丙烯 - 四氟乙烯共聚物、乙烯 - 氯三氟乙烯共聚物 (ECTFE)、偏氟乙烯 - 六氟丙烯 - 四氟乙烯共聚物及偏氟乙烯 - 全氟甲基乙烯基醚 - 四氟乙烯共聚物、

或丁苯橡胶 (SBR) 等具有粘结性的橡胶材料。它们可以单独使用,也可以两种以上组合使用。其中,优选 PVdF、SBR、PTFE。

[0082] 作为正极集电体,只要是在非水电解质二次电池的充放电时难以产生化学变化的、具有电子传导性材料就可以,没有特别的限定。例如,可列举出:不锈钢、镍、铝、铜、钛、各种合金、碳,此外也可以采用用碳、镍、钛或银对铝或不锈钢的表面进行了处理的复合材料。也可以采用对这些材料的表面进行了氧化处理的材料、或付与了凹凸处理的材料。

[0083] 此外,正极集电体的形状只要是可以在以往非水电解质二次电池的正极中使用的形状就可以,没有特别的限定。例如,可列举出:箔、薄膜、薄板、网、冲孔得到的物质、板条体、多孔质体、发泡体、纤维及无纺布等。负极集电体的厚度优选为 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 。

[0084] 关于正极,例如通过在将正极活性物质、乙炔黑这样的导电材、及 PVdF 这样的粘结剂充分混合后,加入 N-甲基-2-吡咯烷酮这样的溶剂,可得到正极料浆。在将正极料浆涂布在由铝箔构成的正极集电体上后,例如在规定条件下使其干燥,可得到在正极集电体上形成有正极合剂层正极。正极的厚度及填充密度等可与电池的设计(正极容量与负极容量的平衡)对应地适宜变更。例如,在电化学测定等的试验时,可以将正极厚度规定为例如大约 $0.2 \sim 0.3\text{mm}$,将正极合剂层的密度规定为例如大约 $1.0 \sim 3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0085] (2) 负极

[0086] 负极由例如负极集电体及形成于所述负极集电体上的负极合剂层构成。负极合剂层含有例如负极活性物质、负极导电材料及负极粘结剂。

[0087] 作为第 1 单电池及第 2 单电池中所用的负极活性物质,可以采用以往一般所用的材料。例如,可嵌入脱嵌锂的金属、金属纤维、碳材料、氧化物、氮化物、锡化合物、硅化合物或各种合金材料等与锂的复合体。其中,优选天然石墨及人造石墨这样的碳材料、或含锂的钛氧化物。

[0088] 优选含锂的钛氧化物是由通式 (5): $\text{Li}_{3+3x}\text{Ti}_{6-3x}\text{O}_{12}$ (通式 (5) 中, $0 \leq x \leq 1/3$) 表示的氧化物(以下,称为化合物 (5))。再有, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (在 $\text{Li}_{3+3x}\text{Ti}_{6-3x}\text{O}_{12}$ 中为 $x = 1/3$ 时) 中的 Ti 的价数为 4 价。

[0089] 化合物 (5) 例如可用以下的方法制作。将碳酸锂 (Li_2CO_3) 或氢氧化锂 (LiOH) 等锂化合物与氧化钛 (TiO_2) 混合,以达到所希望的组成。在大气中或氧气流中等氧化气氛下,在规定温度(例如大约 $800^\circ\text{C} \sim$ 大约 1000°C) 下对该混合物进行烧成。

[0090] 从填充性的观点出发,优选上述含锂的钛氧化物由粒径为 $0.1 \sim 8 \mu\text{m}$ 的一次粒子(结晶粒子)及粒径为 $2 \sim 30 \mu\text{m}$ 的二次粒子的混合物(混合粉末)构成。再有,所谓二次粒子,是多个一次粒子烧结而成的凝集体,二次粒子的直径大于一次粒子的直径。在二次粒子及一次粒子的混合物中,优选二次粒子所占的比例为 $1 \sim 80$ 重量%。

[0091] 在通过用负极活性物质使 Li 嵌入作为过放电(逆充电)对策时,也可以使 Ti 的价数低于 4 价。例如,也可以采用 $\text{Li}_{3+3x}\text{Ti}_{6-3x}\text{O}_{12}$ ($x < 1/3$) 或 $\text{Li}_{1.035}\text{Ti}_{1.965}\text{O}_4$ 。具有尖晶石结构的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 已搭载于市售的电池中,可购入高品质的。

[0092] 在作为负极活性物质采用含锂的钛氧化物时,作为负极集电体优选采用铝箔或

铝合金箔。

[0093] 作为以提高负极的导电性为目的而采用的负极导电材料，只要是在非水电解质二次电池的充放电时难以发生化学变化的电子传导性材料就可以，没有特别的限定。可以采用与正极导电材料相同的材料。

[0094] 负极合剂层中的导电材料的含量没有特别的限定，但通常负极合剂层中的导电材料的含量优选为 0 ~ 10 质量%，更优选为 0 ~ 5 质量%。

[0095] 作为负极粘结剂，优选为在非水电解质二次电池的充放电时不易产生化学反应、分解开始温度为 200℃ 以上的聚合物。可以采用与正极活性物质相同的材料。

[0096] 作为负极集电体，只要是在非水电解质二次电池的充放电时难以产生化学变化的、具有电子传导性的材料就可以，没有特别的限定。例如，可列举出：铝、Al-Cd 合金等铝合金、不锈钢、镍、铜、钛、碳等，此外也可以采用用碳、镍、钛或银对铜或不锈钢的表面进行了表面处理的材料。也可以采用对这些材料的表面进行了氧化处理的材料、或付与了凹凸处理的材料。从单电池及组电池的轻量化的观点出发，在这些材料中，作为负极集电体优选采用铝或铝合金。由铝或铝合金形成的负极集电体，例如可在负极活性物质为可嵌入脱嵌锂的氧化物或氮化物时使用。此外，负极集电体的形状只要是可以在以往非水电解质二次电池的负极中使用的形状就可以，没有特别的限定。例如，可列举出：箔、薄膜、薄板、网、冲孔而成的物质、板条体、多孔质体、发泡体、纤维及无纺布等。负极集电体的厚度优选为 1 ~ 500 μm。

[0097] 关于负极，例如可用以下的方法进行制作。在负极活性物质中加入乙炔黑这样的导电材、及 PVdF 这样的粘结剂、NMP 这样的溶剂，得到负极料浆。在将负极料浆涂布在由铝箔构成的负极集电体上后，使其干燥，得到在负极集电体上形成有负极合剂层的负极。此时，负极的厚度及填充密度等可与电池的设计（正极容量与负极容量的平衡）对应地适宜变更。例如，在电化学测定等的试验时，例如，可以将负极厚度规定为大约 0.2 ~ 0.3mm，将负极合剂层的密度规定为大约 1.0 ~ 2.0g/cm³。

[0098] (3) 其它构成部件

[0099] 关于本发明的单电池（非水电解质二次电池）中的上述以外的构成要素，可以采用以往公知的构成部件。

[0100] 作为隔膜，例如，可以采用聚烯烃的微多孔膜或无纺布。无纺布保液能力强，对于倍率特性、特别是脉冲特性的改善是有效的。此外，在采用无纺布时，由于不需要多孔质膜这样的高难复杂的制造工序，因此隔膜材料的选择范围宽，同时也不需要高成本。

[0101] 如果考虑在本发明的非水电解质二次电池中的应用，则作为隔膜的材质，优选聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸丁二醇酯或它们的混合物。聚乙烯及聚丙烯对于非水电解质是稳定的。在要求高温环境下的强度时，优选聚对苯二甲酸丁二醇酯。

[0102] 构成隔膜的纤维材料的纤维直径优选为大约 1 ~ 3 μm。通过加温的压延辊处理而使得一部分纤维彼此粘结的纤维材料对于隔膜的薄型化或强度提高是有效果的。

[0103] 作为非水电解质，可以采用以往非水电解质二次电池所采用的非水电解质。非水电解质例如含有有机溶剂及溶解于所述有机溶剂中的锂盐。

[0104] 作为有机溶剂，例如可以列举出：碳酸亚乙酯 (EC)、碳酸亚丙酯 (PC)、碳酸

亚丁酯 (BC) 及碳酸亚乙烯酯 (VC) 等环状碳酸酯; γ -丁内酯 (GBL) 这样的环状羧酸酯; 碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸甲乙酯 (EMC) 及碳酸二丙酯 (DPC) 等非环状碳酸酯; 甲酸甲酯 (MF)、醋酸甲酯 (MA)、丙酸甲酯 (MP) 及丙酸乙酯 (MA) 等脂肪族羧酸酯; 含有环状碳酸酯和非环状碳酸酯的混合溶剂; 含有环状羧酸酯的混合溶剂; 含有环状羧酸酯和环状碳酸酯的混合溶剂。再有, 有机溶剂中的脂肪族羧酸酯含量优选为 30% 以下, 更优选为 20% 以下。

[0105] 除上述以外, 也可以采用磷酸三甲酯 (TMP)、磷酸三乙酯 (TEP)、环丁砜 (SL)、二甘醇二甲醚 (methyl diglyme)、乙腈 (AN)、丙腈 (PN)、丁腈 (BN)、1, 1, 2, 2-四氟乙酯-2, 2, 3, 3-四氟丙醚 (TFETFPE)、2, 2, 3, 3-四氟丙基二氟甲基醚 (TFPDFME)、二氟醋酸甲酯 (MDFA)、二氟醋酸乙酯 (EDFA)、或氟化碳酸亚乙酯。它们可以单独地使用, 也可以 2 种以上组合地使用。

[0106] 作为锂盐, 可列举出无机阴离子及锂离子组合或有机阴离子及锂离子的组合。例如, 可列举出 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiCF_3SO_2 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低级脂肪族羧酸锂、氯硼酸锂、四苯基硼酸锂、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 等酰亚胺类。它们可以单独使用, 也可以两种以上组合使用。其中, 优选 LiPF_6 。非水电解质中的锂盐的浓度优选为 0.2 ~ 2mol/L。

[0107] 此外, 作为非水电解质也可以采用固体电解质。固体电解质可分为无机固体电解质和有机固体电解质。作为无机固体电解质, 例如可列举出: Li 的氮化物、硫化物、卤化合物或含氧酸盐。特别是优选 $80\text{Li}_2\text{S}-20\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4-63\text{Li}_2\text{S}-36\text{SiS}_2$ 、 $44\text{LiI}-38\text{Li}_2\text{S}-18\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{La}_{0.56}\text{Li}_{0.33}\text{TiO}_3$ 或 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 。也可以使用 LiF 及 LiBO_2 这样的混合烧结材, 在烧结各材料的同时, 在接合界面上形成固体电解质层。

[0108] 作为有机固体电解质, 可列举出: 聚氧化乙烯、聚氧化丙烯、聚磷嗪、聚氮杂环丙烷、聚环硫乙烷、聚乙烯醇、聚偏氟乙烯、聚六氟丙烯、它们的衍生物、混合物及复合体这样的聚合物材料。它们可以单独使用, 也可以两种以上组合使用。其中, 优选偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚物、及聚偏氟乙烯和聚氧化乙烯的混合物。此外, 也可以采用在有机固体电解质中含有液状的非水电解质的凝胶状的电解质。

[0109] (4) 单电池

[0110] 以下, 参照图 1 对本发明的组电池中采用的单电池的一例子即非水电解质二次电池的构成进行说明。图 1 是非水电解质二次电池的概略纵向剖视图。

[0111] 如图 1 所示, 在电池壳 1 内收纳有在正极 5 与负极 6 之间夹着例如聚乙烯制隔膜 7 地卷绕正极 5 和负极 6 而成的电极组。在电极组的上部及下部分别配有绝缘板 8a 及 8b。安装在电极组的正极上的正极引线 5 被焊接在封口板 2 上, 该封口板 2 具备在电池内压上升时工作的安全阀。安装在电极组的负极上的负极引线 6a 被焊接在电池壳 1 的内底面上。然后, 在电池壳 1 的内部注入非水电解液。通过经由密封垫 3 将电池壳 1 的开口端部敛缝在封口板 2 上, 将电池壳 1 的开口部封口。

[0112] 作为电池壳 1、正极引线 5a 及负极引线 6a, 采用具有耐电解液性及电子传导性的金属或合金。例如, 可采用铁、镍、钛、铬、钼、铜、铝这样的金属或它们的合金。

作为电池壳，优选采用不锈钢或 Al-Mn 合金。作为正极引线优选采用铝。作为负极引线优选采用镍或铝。作为电池壳，为了谋求轻量化，也可以采用各种工程塑料，也可以将各种工程塑料与金属组合使用。

[0113] 此外，也可以对电池附加作为安全元件的熔断器、双金属、PTC 元件这样的保护功能。此外，作为电池的内压上升的对策，除了设置安全阀以外，也可以采用在电池壳上设置切口的方法、使密封垫开裂的方法、使封口板开裂的方法或切断正极引线或负极引线的方法。此外，作为过充电及过放电的对策，也可以在充电器中设计保护电路，或者也可以另外独立地联结保护电路。关于盖、电池壳、薄片或引线的焊接方法，可以采用公知的方法（例如，直流焊接或交流的电焊、激光焊接或超声波焊接等）。此外，作为电池封口用的密封剂，可以采用沥青等以往所知的材料。

[0114] 电池的 shape 没有特别的限定。可以是硬币型、钮扣型、片型、圆筒型、扁平型、方型等的任意的形状。在电池的 shape 为硬币型或钮扣型时，将正极合剂及负极合剂加压成形成颗粒状来使用。颗粒的厚度及直径可根据电池的尺寸来决定。再有，与电极组的轴垂直的截面形状并不限定于正圆筒形。与电极组的轴垂直的截面形状也可以是椭圆形、长圆筒形或长方形等方柱形。

[0115] (5) 第 1 单电池及第 2 单电池的容量设计

[0116] 第 2 单电池的电池容量大于第 1 单电池。优选第 1 单电池的正极容量大于负极容量。由于第 1 单电池的正极的过充电区域大，因此与普通的锂离子二次电池同样，优选将第 1 单电池设定为由正极容量决定电池容量的正极限制的电池。

[0117] 优选第 2 单电池的负极容量大于正极容量。也就是说，优选将第 2 单电池设定为负极容量决定电池容量的负极限制的电池。

[0118] 其理由如下所示。如果第 2 单电池因某些理由而使容量劣化，电池容量小于第 1 单电池，则在充电末期呈过充电状态。在单电池为过充电状态时，与更加增高正极电位相比，更加降低负极电位对电池的损伤小。

[0119] 这里所说的所谓对电池的损伤，具体而言，如果正极电位高于通常的电位范围，则容易发生正极活性物质中所含的金属的溶解、电解液的氧化分解及隔膜的氧化分解。与此相对，负极电位低于通常的电位范围时的对电池的影响为电解液稍微发生还原分解的程度。所以，最好将第 2 单电池设定为负极限制的电池。

[0120] 此外，在电池为负极限制时，作为负极集电体优选使用铝箔或铝合金箔。如果将负极限制的电池放电到 0V，则负极的相对于 Li 的电位有时上升到 4V 附近。

[0121] 如果作为负极集电体使用普通使用的铜箔，则铜容易溶解，结果有产生内部短路的可能性。与此相对，在作为负极集电体使用铝箔或铝合金箔时，则可抑制上述那样的集电体的溶解。

[0122] 这里，正极容量大于负极容量是指正极容量 $Q(p)$ 和负极容量 $Q(n)$ 满足关系式： $Q(p)/Q(n) > 1$ ，负极容量大于正极容量是指正极容量 Q

[0123] (p) 和负极容量 $Q(n)$ 满足关系式： $Q(p)/Q(n) < 1$ 。这样的正极及负极的组合容易通过适宜选择活性物质填充量或用作活性物质的材料来进行调整。

[0124] 此外，这里所说的所谓“容量”是指“理论容量”。根据材料的组合多少有些变化，但所谓“正极容量”，指的是按锂金属基准在 2V ~ 4.5V 的电位范围充放电时的

可逆容量。所谓“负极容量”，指的是按锂金属基准在 0.0V ~ 2.0V 的电位范围充放电时的可逆容量。

[0125] (6) 组电池

[0126] 以下，示出本发明的组电池的构成例。

[0127] (第 1 单电池)

[0128] 正极： $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$

[0129] 负极： $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

[0130] 容量限制电极：正极

[0131] (第 2 单电池)

[0132] 正极： $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}]\text{O}_4$

[0133] 负极： $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

[0134] 容量限制电极：负极

[0135] (第 1 单电池及第 2 单电池的容量设计)

[0136] 第 2 单电池的电池容量大于第 1 单电池 (例如大 5%)，也就是说，第 2 单电池的负极容量大于第 1 单电池的正极容量。

[0137] (组电池)

[0138] 串联连接 4 个第 1 单电池及 1 个第 2 单电池。

[0139] 以恒电流将上述构成的组电池充电到 15V。此时，各个单电池的电压大约为 3V。在串联连接的 5 个单电池之间，即使发生制作上不可避免的容量偏差，由于在 15V 附近充电电压的变化缓慢，因而单电池间的电压偏差不会增大。第 2 单电池在 15V 附近时，由于没有被充电到充电末期 (不是满充电状态)，因此充电电压的变化小。即使在因控制错误将组电池过充电时，第 2 单电池也立即为充电末期，电压急剧上升，组电池中流动的电流减小。

[0140] 因此，能够抑制第 1 单电池的过充电，能够确保过充电时的安全性。由于过充电区域非常小，因此第 2 单电池中所用的正极活性物质在通常充电状态和过充电状态下的热稳定性变化不大。

[0141] 在仅串联连接 5 个第 1 单电池的组电池时，由于 15V 附近的充电电压的变化小，因此可降低制作上不可避免的容量偏差。可是，如果因控制上的错误而将组电池过充电，则第 1 单电池被过充电，不能确保热稳定性。

[0142] 此外，在仅串联连接 5 个第 2 单电池的组电池时，由于 15V 附近的充电电压的变化大，因此如果单电池间容量有偏差，则单电池间的电压偏差非常大，在通常的充电时，容量小的电池呈过充电状态。被过充电的单电池受到大的损伤，循环寿命降低，长期可靠性下降。因而，在这种情况下，需要按每个单电池进行充电控制，成本变高。

[0143] 由以上得出，在本发明的组电池中，可飞跃般地抑制布线及充电控制所花费的成本，同时即使出现控制错误，也能够充分确保安全性。此外，由于能够吸收容量偏差，因此长期可靠性提高。

[0144] 为了谋求提高组电池制作时的作业效率，优选可容易识别第 1 单电池和第 2 单电池。例如，优选变更电池的尺寸、变更电池的颜色或附加识别标记。

[0145] 实施例

[0146] 以下,对本发明的实施例进行详细说明,但本发明并不限于这些实施例。

[0147] 《实施例 1》

[0148] 按以下的顺序,分别制作第 1 单电池(电池 P1)及第 2 单电池(电池 Q1)。

[0149] (A) 电池 P1 的制作

[0150] (1) 正极的制作

[0151] 在将用共沉淀法得到的 $[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}](\text{OH})_2$ 与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 充分混合后,将混合物形成颗粒。在大气中,在 1000°C 下将该颗粒烧成 6 小时,得到作为正极活性物质的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 。

[0152] 在 88 重量份的正极活性物质、6 重量份的作为导电材料的乙炔黑及 6 重量份的作为粘结剂的聚偏氟乙烯(PVdF)的混合物中加入 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),得到正极料浆。将该正极料浆涂布在由铝箔构成的正极集电体上。在涂布后,将其在 100°C 下干燥 30 分钟,然后,在真空下在 85°C 使其干燥 14 小时,得到在正极集电体上形成有正极活性物质层正极。

[0153] (2) 负极的制作

[0154] 混合碳酸锂(Li_2CO_3)及氧化钛(TiO_2),以达到所希望的组成,将得到的混合物在大气中、在 900°C 下烧成 12 小时,得到作为负极活性物质的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。

[0155] 在 88 重量份的负极活性物质、6 重量份的作为导电材料的乙炔黑及 6 重量份的作为粘结剂的 PVdF 的混合物中加入 NMP,得到负极料浆。将该负极料浆涂布在由铝箔构成的负极集电体上。在涂布后,将其在 100°C 下干燥 30 分钟,然后在真空下在 85°C 使其干燥 14 小时,得到在负极集电体上形成有负极活性物质层的负极。

[0156] (3) 电池的组装

[0157] 以下,采用按上述得到的正极及负极,制作与图 1 相同的圆筒型 18650 锂离子二次电池。

[0158] 将按上述制造的正极及负极切断成可插入到电池壳 1 中的宽度,得到带状的正极 5 及负极 6。分别将正极引线 5a 及负极引线 6a 超声波焊接在正极 5 和负极 6 的规定位置上。在将隔膜 7(Celgard 株式会社制的 Celgard#2500)夹在正极 5 与负极 6 之间地卷绕正极 5 和负极 6 后,构成电极组。将电极组收纳在电池壳 1 内,然后注入 5g 的非水电解质。作为非水电解质,采用溶解有 1.5M 的 LiPF_6 的 EC 及 MEC 的混合溶剂(体积比率为 1 : 3)。此时,在电极组的上部及下部分别配置有绝缘环 8a、8b。将安装在电极组的负极 6 上的负极引线 6a 连接在兼作负极端子的电池壳 1 的内底面上。将安装在电极组的正极 5 上的正极引线 5a 连接在兼作正极端子的封口板 2 上。将电池壳 1 的开口端部经由密封垫 3 敛缝在封口板 2 的圆周部上,将电池壳 1 封口。由此得到圆筒型 18650 锂离子二次电池。将其作为电池 P1。

[0159] 再有,在上述电池 P1 的制造时,为了用正极容量限制电池容量,正极及负极的厚度分别为 0.250mm 及 0.230mm,正极及负极的密度分别为 $2.88\text{g}/\text{cm}^3$ 及 $2.1\text{g}/\text{cm}^3$ 。正极容量和负极容量的比(Q(p)/Q(n))为 0.94。

[0160] (B) 电池 Q1 的制作

[0161] (1) 正极的制作

[0162] 将水锰矿(MnOOH)、氢氧化铝($\text{Al}(\text{OH})_3$)及氢氧化锂(LiOH)充分混合,以

达到规定的组成，对得到的混合物进行压制成形，得到颗粒。在大气中，在 550℃ 对该颗粒进行 10 ~ 12 小时的烧成（一次烧成）。将一次烧成后的颗粒粉碎，在空气中，在 750℃ 下将得到的粉碎物烧成 10 ~ 12 小时（二次烧成）。由此得到作为正极活性物质的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}]\text{O}_4$ 。

[0163] 在 88 重量份的正极活性物质、6 重量份的作为导电材料的乙炔黑及 6 重量份的作为粘结剂的 PVdF 的混合物中加入 NMP，得到正极料浆。将该正极料浆涂布在由铝箔构成的正极集电体上。在涂布后，将其在 150℃ 下干燥 30 分钟，然后在真空下在 85℃ 使其干燥 14 小时，得到在正极集电体上形成有正极活性物质层正极。

[0164] (2) 负极的制作

[0165] 混合碳酸锂 (Li_2CO_3) 及氧化钛 (TiO_2) 以达到所希望的组成，将得到的混合物在大气中，在 900℃ 下烧成 12 小时，得到作为负极活性物质的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。

[0166] 在 88 重量份的负极活性物质、6 重量份的作为导电材料的乙炔黑及 6 重量份的作为粘结剂的 PVdF 的混合物中加入 NMP，得到负极料浆。将该负极料浆涂布在由铝箔构成的负极集电体上。在涂布后，将其在 150℃ 下干燥 30 分钟，然后在真空下在 85℃ 使其干燥 14 小时，得到在负极集电体上形成有负极活性物质层的负极。

[0167] (3) 电池的组装

[0168] 以下，采用按上述得到的正极及负极，制作与图 1 相同的圆筒型 18650 锂离子二次电池。

[0169] 将按上述制造的正极及负极切断成可插入到电池壳 1 中的宽度，得到带状的正极 5 及负极 6。分别将正极引线 5a 及负极引线 6a 超声波焊接在正极 5 和负极 6 的规定位置上。在将隔膜 7 (Celgard 株式会社制的 Celgard#2500) 夹在正极 5 与负极 6 之间地卷绕正极 5 和负极 6 后，构成电极组。将电极组收纳在电池壳 1 内，然后注入 5g 的非水电解质。作为非水电解质，采用以 1.5mol/L 的浓度溶解有 LiPF_6 的 EC 及 EMC 的混合溶剂（体积比率为 1 : 3）。此时，在电极组的上部及下部分别配置有绝缘环 8a、8b。将安装在电极组的负极 6 上的负极引线 6a 连接在兼作负极端子的电池壳 1 的内底面上。将安装在电极组的正极 5 上的正极引线 5a 连接在兼作正极端子的封口板 2 上。将电池壳 1 的开口端部经由密封垫 3 敛缝在封口板 2 的圆周部上，将电池壳 1 封口。由此得到圆筒型 18650 锂离子二次电池。将其作为电池 Q1。

[0170] 再有，在上述电池 Q1 的制造时，为了用负极容量限制电池容量，正极及负极的厚度分别为 0.250mm 及 0.182mm，正极及负极的密度分别为 $2.6\text{g}/\text{cm}^3$ 及 $2.1\text{g}/\text{cm}^3$ 。正极容量和负极容量的比 ($Q(p)/Q(n)$) 为 1.08。使电池 Q1 (负极容量) 比电池 P1 (正极容量) 大 5%。

[0171] 在将上述电池 P1 及 Q1 按以下的条件充放电 2 次以后，在 40℃ 环境下保存两天（预处理）。

[0172] 充电：在 25℃ 环境下，在以 400mA 的恒电流充电到电池电压达到 2.9V 后，以 2.9V 的恒定电压充电到充电电流减小至 50mA。

[0173] 放电：在 25℃ 环境下，以 400mA 的恒电流放电到电池电压达到 1.5V。

[0174] 然后，将电池 P1 准备 4 个，将电池 Q1 准备 1 个，串联连接这 5 个电池，制作实施例 1 的组电池 A1。

[0175] 《实施例 2》

[0176] 作为负极活性物质采用人造石墨，将正极及负极的厚度分别规定为 0.140mm 及 0.175mm，将正极及负极的密度分别规定为 $2.88\text{g}/\text{cm}^3$ 及 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 。正极容量和负极容量的比 ($Q(p)/Q(n)$) 为 0.94。作为负极集电体采用铜箔。除上述以外，利用与实施例 1 的电池 P1 相同的方法制作电池 P2(第 1 单电池)。

[0177] 作为负极活性物质采用人造石墨，将正极及负极的厚度分别规定为 0.150mm 及 0.109mm，将正极及负极的密度分别规定为 $2.60\text{g}/\text{cm}^3$ 及 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 。正极容量和负极容量的比 ($Q(p)/Q(n)$) 为 0.94。作为负极集电体采用铜箔。除上述以外，利用与实施例 1 的电池 Q1 相同的方法制作电池 Q2(第 2 单电池)。使电池 Q2(正极容量)比电池 P2(正极容量)大 10%。

[0178] 在将上述电池 P2 及 Q2 按以下的条件充放电 2 次以后，在 40℃ 环境下保存两天(预处理)。

[0179] 充电：在 25℃ 环境下，在以 400mA 的恒电流充电到电池电压达到 4.2V 后，以 4.2V 的恒定电压充电到充电电流减小至 50mA。

[0180] 放电：在 25℃ 环境下，以 400mA 的恒电流放电到电池电压达到 2.5V。

[0181] 将电池 P2 准备 2 个，将电池 Q2 准备 1 个，串联连接这 3 个电池，得到实施例 2 的组电池 A2。

[0182] 《比较例 1》

[0183] 串联连接 5 个上述电池 P1，得到比较例 1 的组电池 B1。

[0184] 《比较例 2》

[0185] 串联连接 5 个上述电池 Q1，得到比较例 2 的组电池 C1。

[0186] 《比较例 3》

[0187] 串联连接 3 个上述电池 P2，得到比较例 3 的组电池 B2。

[0188] 《比较例 4》

[0189] 串联连接 3 个上述电池 Q2，得到比较例 4 的组电池 C2。

[0190] [评价]

[0191] 对按上述得到的实施例 1 及 2 的各组电池、及比较例 1 ~ 4 的各组电池，如下所述评价了充放电循环时的过充电特性。

[0192] 在将组电池 A1、B1 及 C1 在 25℃ 环境下以 1400mA 的恒电流充电到电池电压达到 15.0V 后，以 15.0V 的恒定电压充电到充电电流减小到 30mA。

[0193] 在将组电池 A2、B2 及 C2 在 25℃ 环境下以 1400mA 的恒电流充电到电池电压达到 13.4V 后，以 13.4V 的恒定电压充电到充电电流减小到 30mA。

[0194] 然后，将组电池 A1 ~ C1 及 A2 ~ C2 以 2000mA 的恒电流放电到电池电压达到 11.5V。

[0195] 在将该充放电重复 10 个循环后，假设因控制错误使得组电池被过充电，以 1400mA 使各电池过充电到电池电压达到 15 ~ 17V。具体而言，组电池 A1、B1、C1 及 C2 被过充电到达到 17V。组电池 A2 及 B2 被过充电到达到 15V。图 2 ~ 7 中示出此时的充电曲线。再有，图中的横轴表示 SOC(%), 将充满电状态作为 100%，是表示被充电的比例的值。图中的纵轴为组电池的电压 E(V)。

[0196] 如图 2 及图 3 所示, 得知: 在实施例 1 及 2 的组电池 A1 及 A2 中, 充电终止电压处的充电曲线的斜率小, 过充电区域 (SOC) 小。也就是说, 得知: 组电池 A1 及 A2 在过充电时的安全性及长期可靠性优良。

[0197] 如图 4 及图 6 所示, 得知: 在比较例 1 及 3 的组电池 B1 及 B2 中, 充电终止电压处的充电曲线的斜率小, 但过充电区域 (SOC) 大, 过充电时的安全性低。如图 5 及图 7 所示, 得知: 在比较例 2 及 4 的组电池 C1 及 C2 中, 充电终止电压处的充电曲线的斜率大, 容易受容量偏差的影响, 可靠性低。

[0198] 本发明的组电池适合作为电子设备的电源及备用电源使用。

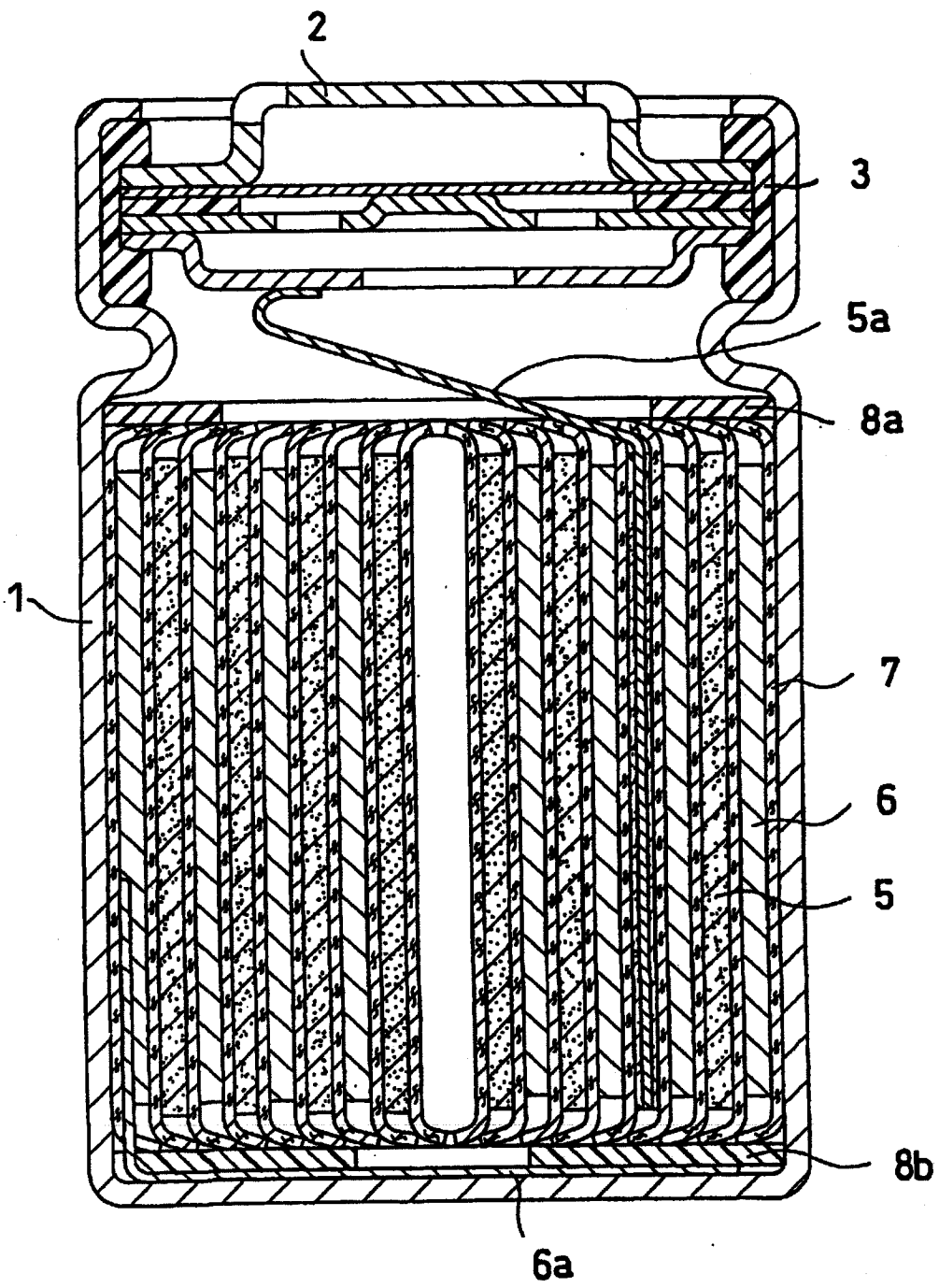


图 1

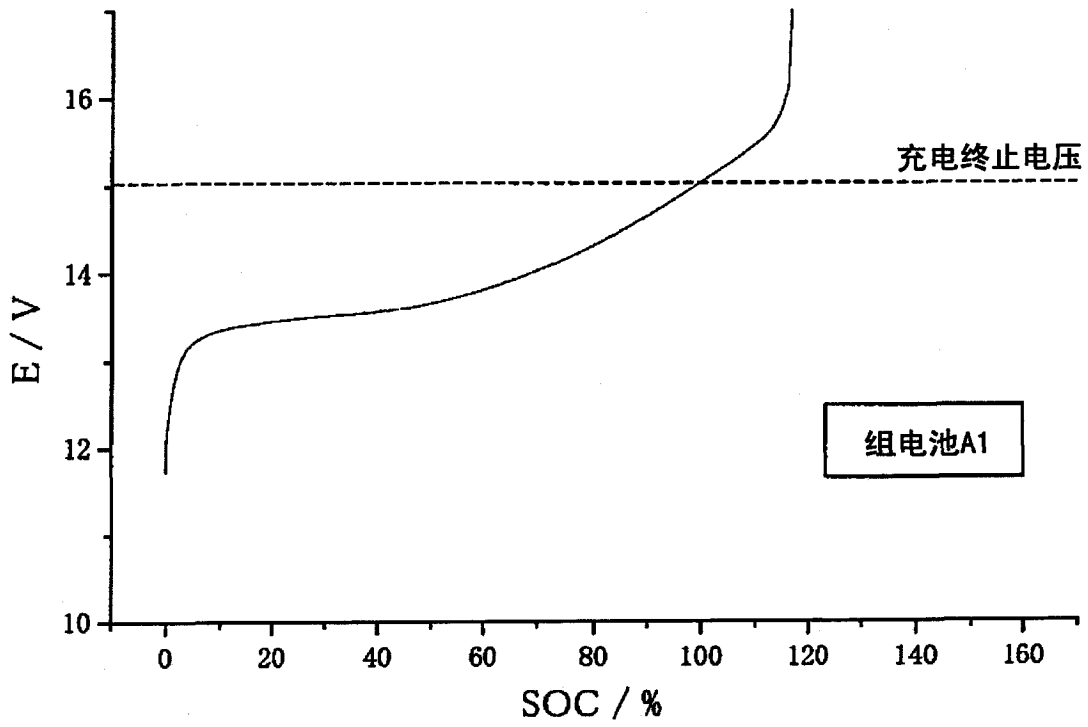


图 2

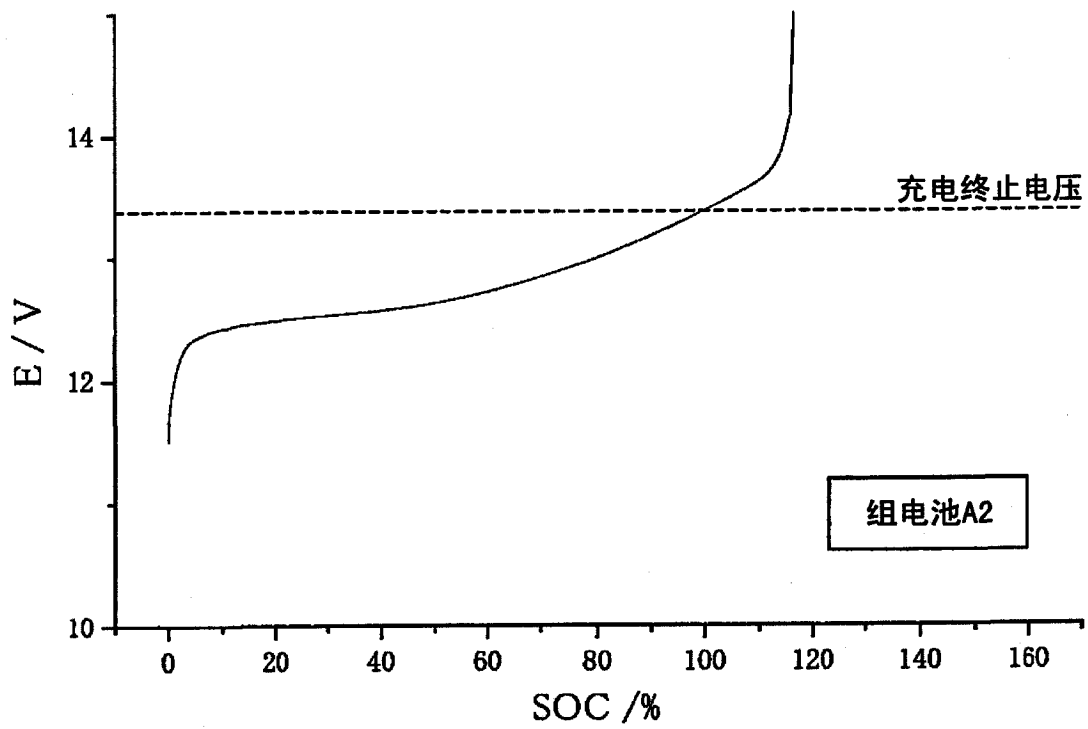


图 3

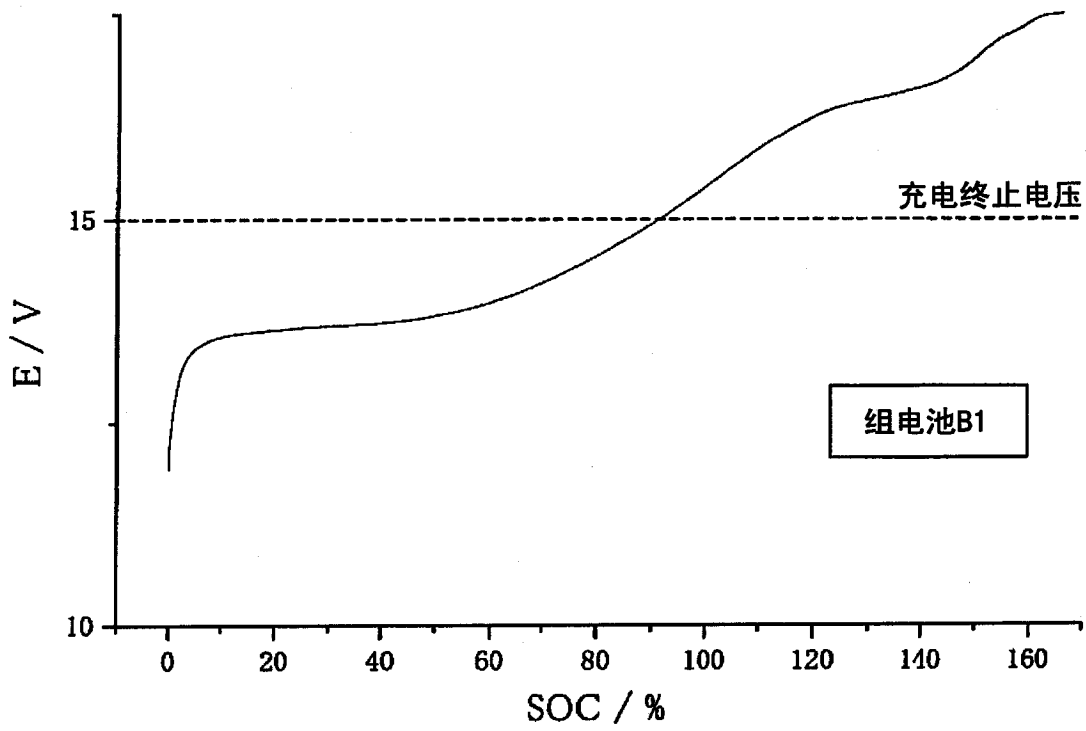


图 4

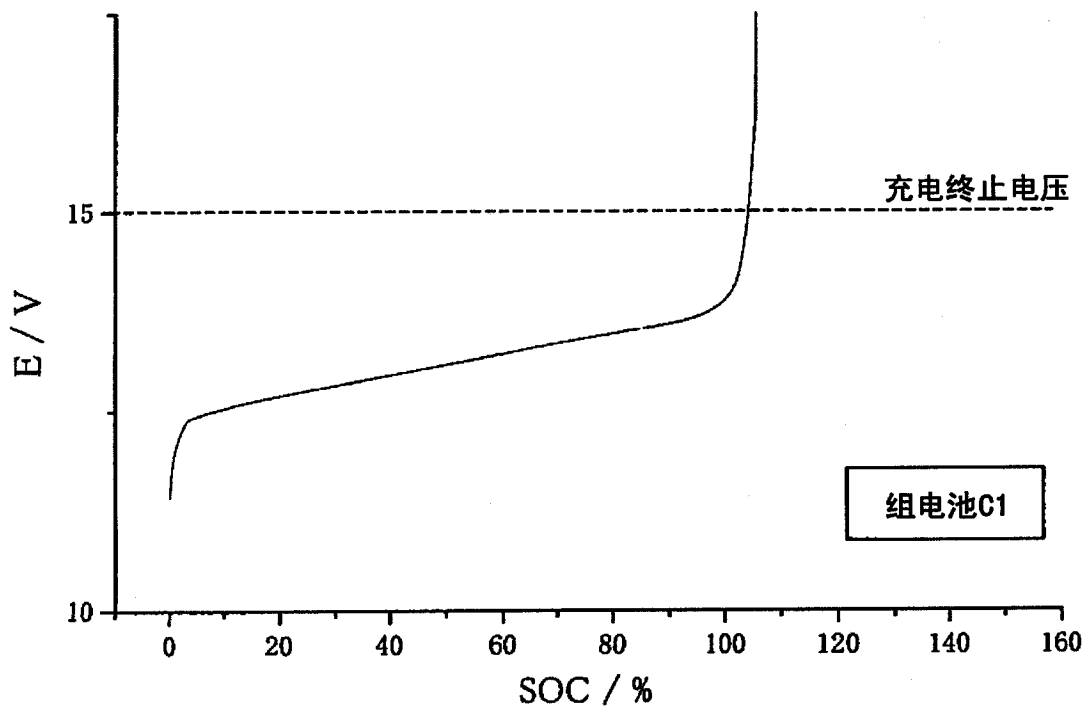


图 5

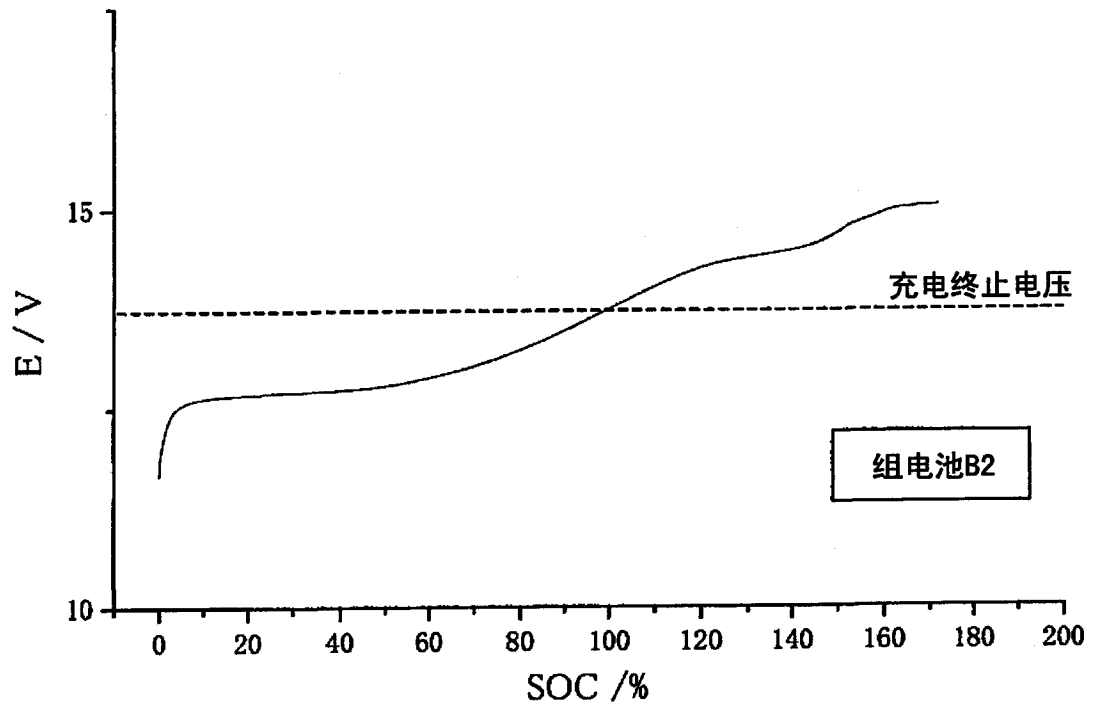


图 6

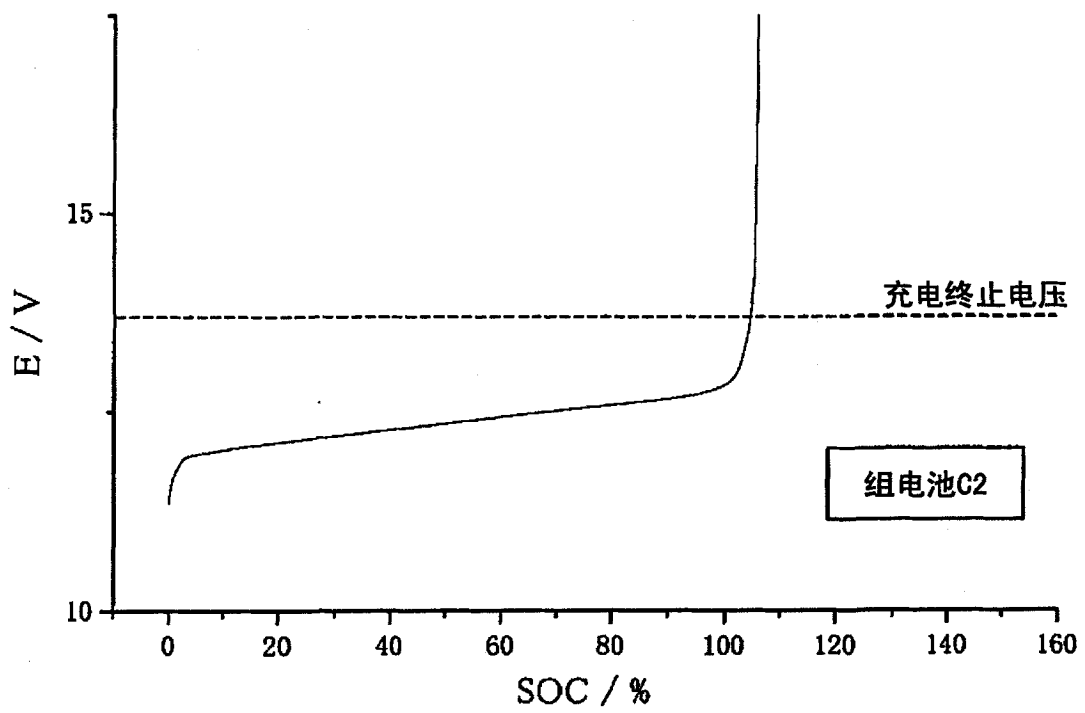


图 7