

[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 03805003. X

[51] Int. Cl.

H01M 4/58 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01)
H01M 10/40 (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01)
C01G 45/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 3 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 100373670C

[51] Int. Cl. (续)

C01G 51/00 (2006.01)

C01G 53/00 (2006.01)

C01G 49/00 (2006.01)

[22] 申请日 2003.2.24 [21] 申请号 03805003. X

[30] 优先权

[32] 2002. 3. 1 [33] JP [31] 56480/2002

[32] 2002. 4. 30 [33] JP [31] 129134/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/001997 2003.2.24

[87] 国际公布 WO2003/075376 日 2003.9.12

[85] 进入国家阶段日期 2004.8.31

[73] 专利权人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

共同专利权人 公立大学法人大阪市立大学

[72] 发明人 小槻勉 芳泽浩司 永山雅敏

越名秀

[56] 参考文献

JP9 - 147867A 1997.6.6

CN1305237A 2001.7.25

JP2001 - 210324A 2001.8.3

JP10 - 27627A 1998.1.27

JP11 - 73962A 1999.3.16

JP11 - 312522A 1999.11.9

JP2002 - 42889A 2002.2.8

JP2002 - 63900A 2002.2.28

审查员 刘子晓

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 胡 烨

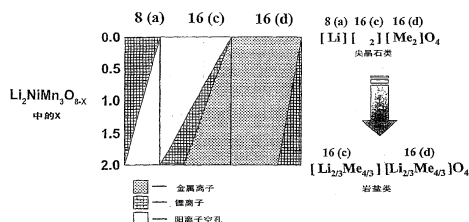
权利要求书 2 页 说明书 35 页 附图 25 页

[54] 发明名称

正极活性物质及其制造方法以及非水电解质
二次电池

[57] 摘要

为提供一种低成本、电压的平坦性和高效循环寿命都优异的 3V 级的非水电解质二次电池，使用具有如下特征的正极活性物质：组成式由 $\text{Li}_{2 \pm \alpha}(\text{Me})_4\text{O}_{8-x}$ 所示、充放电区域的反应为 2 相反应，式中 $0 \leq \alpha < 0.4$ 、 $0 \leq x < 2$ ，Me 是含有 Mn 和选自 Ni、Cr、Fe、Co 及 Cu 中的至少一种的过渡金属元素。



1. 正极活性物质，其特征在于，由式： $\text{Li}_{2\pm\alpha}(\text{Me})_4\text{O}_{8-x}$ 所示、其充放电区域的反应分为前半和后半分别进行的2相反应，式中， $0\leq\alpha<0.4$ ， $0\leq x<2$ ，Me是含有Mn和选自Ni、Cr、Fe、Co及Cu中的至少一种的过渡金属元素。

2. 根据权利要求1所述的正极活性物质，其特征在于，过渡金属元素的相中具有 2×2 的超晶格。

3. 根据权利要求1所述的正极活性物质，其特征在于，Mn和其他的过渡金属元素的比例实质上为3:1。

4. 根据权利要求1所述的正极活性物质，其特征在于，具有尖晶石类似结晶，Fd3m空间群的16(c)位置上存在Li及/或Me。

5. 根据权利要求1所述的正极活性物质，其特征在于，具有存在0.2—0.8V的电位的落差的充放电曲线。

6. 根据权利要求1所述的正极活性物质，其特征在于，属于立方晶系的晶格常数在 $8.3\text{\AA}$ 以下。

7. 根据权利要求1所述的正极活性物质，其特征在于，由具有 $0.1\text{--}8\mu\text{m}$ 的粒径的晶粒和具有 $2\text{--}30\mu\text{m}$ 的粒径的上述晶粒的二次粒子的混合物构成。

8. 正极活性物质的制造方法，其特征在于，含有如下3个工序：(1)合成含有Mn化合物和选自Ni、Cr、Fe、Co及Cu中的至少一种的共晶化合物的工序；(2)将上述共晶化合物和锂化合物混合的工序；(3)在 600°C 以上将上述工序(2)所得的混合物加热进行第1焙烧，然后在比上述第1焙烧温度低的温度下进行第2焙烧，制得式： $\text{Li}_{2\pm\alpha}(\text{Me})_4\text{O}_{8-x}$ 所示、其充放电区域的反应分为前半和后半分别进行的2相反应的正极活性物质的工序，式中 $0\leq\alpha<0.4$ ， $0\leq x<2$ ，Me是含有Mn和选自Ni、Cr、Fe、Co及Cu中的至少一种的过渡金属元素。

9. 根据权利要求8所述的正极活性物质的制造方法，其特征在于，上述第1焙烧的温度在 900°C 以上。

10. 根据权利要求8所述的正极活性物质的制造方法，其特征在于，上述第2焙烧温度为 $350^\circ\text{C}\text{--}950^\circ\text{C}$ 。

11. 根据权利要求10所述的正极活性物质的制造方法，其特征在于，上述第2焙烧温度为 $650^\circ\text{C}\text{--}850^\circ\text{C}$ 。

12. 根据权利要求8所述的正极活性物质的制造方法，其特征在于，在上述

第1焙烧后及/或第2焙烧后,含有将上述正极活性物质淬冷的工序。

13. 根据权利要求12所述的正极活性物质的制造方法,其特征在于,上述淬冷以4.5℃/分以上的降温速度进行。

14. 根据权利要求13所述的正极活性物质的制造方法,其特征在于,上述淬冷以10℃/分以上的降温速度进行。

15. 根据权利要求13所述的正极活性物质的制造方法,其特征在于,上述淬冷进行到室温为止。

16. 非水电解质二次电池,其特征在于,具有含有正极活性物质的正极、含有钛氧化物作为负极活性物质的负极、非水电解质和隔层,具有2.5V—3.5V的实用充放电区域以及3V级的实用平均电压,所述的正极活性物质由式: $\text{Li}_{2\pm\alpha}(\text{Me})_{40\pm x}$ 所示、其充放电区域的反应分为前半和后半分别进行的2相反应,式中, $0\leq\alpha<0.4$, $0\leq x<2$,Me是含有Mn和选自Ni、Cr、Fe、Co及Cu中的至少一种的过渡金属元素。

17. 根据权利要求16所述的非水电解质二次电池,其特征在于,上述钛氧化物具有尖晶石结构。

18. 根据权利要求16所述的非水电解质二次电池,其特征在于,上述钛氧化物是 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。

19. 根据权利要求16所述的非水电解质二次电池,其特征在于,具有存在0.2V—0.8V的电位的落差的工作放电曲线。

20. 根据权利要求16所述的非水电解质二次电池,其特征在于,上述正极和负极具有由铝或铝合金构成的集电体。

21. 根据权利要求16所述的非水电解质二次电池,其特征在于,上述非水电解质含有选自碳酸亚丙酯、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、甲基二甘醇二甲醚、环丁砜、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯以及碳酸甲氧基甲基乙酯中的至少一种。

22. 根据权利要求16所述的非水电解质二次电池,其特征在于,上述隔层由无纺布构成。

23. 根据权利要求22所述的非水电解质二次电池,其特征在于,上述无纺布由聚乙烯、聚丙烯及聚对苯二甲酸丁二醇酯中的至少一种构成。

24. 根据权利要求16所述的非水电解质二次电池,其特征在于,上述负极活性物质与上述正极活性物质的重量比在0.5以上、未满1.2。

正极活性物质及其制造方法以及非水电解质二次电池

技术领域

本发明涉及正极活性物质以及采用该物质的非水电解质二次电池。

背景技术

近年，用作移动通信设备及便携式电子设备等的主电源的非水电解质二次电池的特征在于具有高电动势和高的能量密度。作为所用的正极活性物质，例如可用钴酸锂（ LiCoO_2 ）、镍酸锂（ LiNiO_2 ）及锰尖晶石（ LiMn_2O_4 ）等。这些活性物质对锂的电压在 4V 以上。另一方面，通常使用碳材料作为负极，通过将其和上述的正极活性物质组合就构成 4V 级的锂离子电池。

对于电池，当然要求其具有高能量密度，同时还要求将其高速特性（high rate）和脉冲特性提高。因高速充放电会给活性物质增添负荷，结果是用以往的技术很难维持循环寿命。

对于所用设备，即使在进行上述的高速放电时，也要求其具有充放电曲线的电池电压的平坦性。但在使用具有层结构的正极活性物质的钴酸锂（ LiCoO_2 ）和镍酸锂（ LiNiO_2 ）等时，以往虽然较为平坦，但得到 S 形的充放电曲线，在高速工作时也很难维持平坦的充放电电压。上述正极活性物质每次充放电时，会反复出现层方向较大的膨胀和收缩。为此产生的应力特别使高速充放电的循环寿命缩短。

另一方面，从残存容量的检测的角度出发，采用了上述正极活性物质而得的充放电曲线因被认为也具有较为平坦的形状，必须正确测定窄的电位范围，所以对上述正极活性物质不适合检测其残存容量，特别是在经充电锂被插入负极时，负极的电位会突然降低到 0.1V 附近，然后以几乎恒定的电位将锂吸贮。对于正极活性物质，特别因为具有尖晶石结构的 LiMn_2O_4 能绘制更加平坦的充放电曲线，所以和具有层结构的钴酸锂（ LiCoO_2 ）和镍酸锂（ LiNiO_2 ）相比，不适合进行残存容量的检测。

通常，要认知非水电解质二次电池的残存容量，象日本特许公开公报平 11-072544 号所记载的方法等那样，通过检测电压以外，还检测电流和时间，并根据

这些信息在集成电路内进行演算，就可认识电池的残存容量。

对于监控充电的完成，在日本特许公开公报 2000—348725 号中有人提出使用 LiMn_2O_4 作为正极活性物质，使用 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和天然石墨作为负极活性物质的方案。该技术揭示了可通过对负极电位设置有电位差的一段来监控充电的结束，以及把以 1.5V 将电位进行推移的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和以 0.1V 将电位进行推移的天然石墨组合而成的负极。

以下就使用含有以往提出的带有尖晶石结构的原来的正极活性物质的正极，以及含有负极中带有尖晶石骨架的含锂的钛的氧化物的负极的电池体系进行说明。

在日本特许公开公报平 11—321951 号中提出了：合成组成式 $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_{(2-x-y)}\text{M}_y\text{O}_z$ （式中 $0 \leq x \leq 0.2$ ， $0.2 \leq y \leq 0.6$ ， $3.94 \leq z \leq 4.06$ ，M 是镍，或者在必需成分镍中添加铝及选自过渡元素中的至少一种元素）所示的正极活性物质，不含杂质 NiO 的正极活性物质的合成方法。具体记载了将锰化合物和金属 M 的化合物混合而成的混合物在 $900^\circ\text{C} - 1100^\circ\text{C}$ 下进行焙烧后，再次使上述混合物和锂的化合物一起进行焙烧的方法。

但是，利用该方法，因锰和金属 M 的反应为固体和固体的反应，所以使两者均匀地固溶是困难的。另外，在 900°C 以上的高温进行焙烧，所以会降低其后的和锂的反应性，很难制得目标的正极活性物质。

在日本特许公开公报平 9—147867 号公开了如下物质：以通式 $\text{Li}_{x+y}\text{M}_z\text{Mn}_{2-y-z}\text{O}_4$ 所示、具有尖晶石结构、M 表示过渡金属、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y < 0.33$ 、 $0 < z < 1$ 的插入化合物对 Li/Li^+ 在 4.5V 以上的电位进行充放电的正极活性物质。

日本特许公开公报平 7—320784 号公开了具备含有以 Li_2MnO_3 或 LiMnO_2 作为活性物质的正极，含有以吸贮锂的 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 或 LiTi_2O_4 作为活性物质的负极的电池。日本特许公开公报平 7—335261 号公开了具备含有钴酸锂（ LiCoO_2 ）的正极、含有钛酸锂（ $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ ）的负极的电池。另外，日本特许公开公报平 10—27609 号公开了如下电池：具备含有以锂或锂合金，或者具有尖晶石型结构的锂—钛的氧化物作为活性物质的负极；含有以具有尖晶石型结构的锂—锰的氧化物 $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ 作为活性物质的正极；含有电解质 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 和包括碳酸亚乙酯的 2 成分体系以上的混合溶剂的电解液。

在日本特许公开公报平 10—27626 号公开了采用含锂的过渡金属氧化物（ $\text{LiA}_x\text{B}_{1-x}\text{O}_2$ ）作为正极活性物质，采用锂钛的氧化物（ $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ ）作为负极活

性物质，负极活性物质的实际容量对正极的活性物质的实际容量的比率在 0.5 以下。日本特许公开公报平 10-27627 号公开了采用锂锰氧化物 ($\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$) 作为正极活性物质，采用锂钛氧化物 ($\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$) 及锂作为负极，锂钛氧化物对锂锰氧化物的摩尔比在 1.0 以下，锂对锂钛氧化物的摩尔比在 1.5 以下。

日本特许公开公报 2001-243952 号公开了正极含有组成式 $\text{Li}_{1-x}\text{A}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (A 为除 Li 以外的选自碱金属及碱土金属中的 1 种以上的金属，M 选自 Co、Mn、Al、Cr、Fe、V、Ti 及 Ga 中的 1 种以上， $0 \leq x \leq 0.2$ ， $0.05 \leq y \leq 0.5$) 所示的平均粒径在 $0.5\mu\text{m}$ 以上的 1 次粒子凝集而成的 2 次粒子构成的正极活性物质；负极含有作为负极活性物质的组成式 $\text{Li}_a\text{Ti}_b\text{O}_4$ ($0.5 \leq a \leq 3$ ， $1 \leq b \leq 2.5$) 所示的锂钛复合氧化物。

另外，日本特许公开公报 2001-210324 号公开了具备如下正极和负极的电池：上述正极包含作为正极活性物质的组成式 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_{4-z}$ (M 为选自 Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Zn、Cu、W、Mg 及 Al 中的 1 种以上， $0 \leq x \leq 0.2$ ， $0 \leq y \leq 0.5$ ， $0 \leq z < 0.2$) 所示的、通过采用 $\text{Cu}_{K\alpha}$ 射线的粉末 X 射线衍射法测得的 (400) 衍射峰的半值宽在 0.02θ 以上、 0.1θ 以下 (θ 为衍射角) 的，由 1 次粒子形成形状为八面体的锂锰复合氧化物；而负极包含作为负极活性物质的组成式 $\text{Li}_a\text{Ti}_b\text{O}_4$ ($0.5 \leq a \leq 3$ ， $1 \leq b \leq 2.5$) 所示的锂钛复合氧化物。

但是，利用以往的技术不能充分解决将如上所述的高速特性和脉冲特性提高的问题。这是因为若高速进行充放电的话，会给活性物质造成大负荷，引起结构破坏，故很难维持循环寿命。另外，具有层结构的钴酸锂和石墨材料等因充放电时，反复在层方向上出现较大膨胀和收缩，所以造成活性物质的应力并且电解液从电极间渗出，特别是在高速充放电时使循环寿命缩短。因此，为了延长如上所述的电池的寿命，抑制活性物质的膨胀和收缩就成为重要课题。

对于用作电子设备的电源的电池，人们需要其具有平坦形状的放电曲线，即使进行如上所述高速放电，也能维持电压的平坦性。然而，一直以来实际使用的电池的放电曲线存在具有 S 形并且电压慢慢降低，或者曲线虽然平坦，但在放电末期，电池电压会突然下降的情况。前者的情况下，虽然不太难进行残存容量的监控，但是存在电压最好为平坦的问题。另一方面，后者的情况下，直到放电完成为止，电压变化非常小，其结果是非常难对电池的残存容量进行监控。因此，制得能适当监控残存容量的电池成为了另一个问题。

本发明的目的是要解决上述问题。即本发明以如下为目的：通过将正极活性

物质的组成、晶体结构及合成方法、电池体系的选定、电解液、正极和负极的集电体材料、隔层和正负极活性物质的容量比等进行最优化来设计电池，提供一种速率特性、循环寿命、安全性及保存性都得到改善的非水电解质二次电池。本发明还提供一种采用了如下正极活性物质的非水电解质二次电池：该活性物质具有平坦的充放电曲线，并且在放电末期有意识地设置电压落差（落差），容易对残存容量进行监控。

发明内容

1. 正极活性物质

本发明涉及具有如下特征的正极活性物质：由式 $\text{Li}_{2\pm\alpha}(\text{Me})_4\text{O}_{8-x}$ 所示，其充放电区域的反应为 2 相反应，式中 $0\leq\alpha<0.4$ ， $0\leq x<2$ ，Me 是含有 Mn 和选自 Ni、Cr、Fe、Co 及 Cu 中的至少一种的过渡金属元素。

上述正极活性物质较好在过渡金属元素的相中具有 2×2 的超晶格。

在上述正极活性物质中，Mn 和其他的过渡金属元素的比例较好实质上为 3：1。

上述正极活性物质较好具有尖晶石类结晶（spinel—framework—structure），并且 $\text{Fd}3\text{m}$ 空间群的 16（c）位置上存在 Li 及/或 Me。

上述正极活性物质的充电电位和放电电位的差较好为 0.2—0.8V。

另外，属于立方晶系的晶格常数较好在 8.3Å 以下。

上述正极活性物质最好不具有 8 面体。即，上述正极活性物质的粒子的形态最好为如下的任一种形态：偏菱形 24 面体（icositetraedraon）、斜方 12 面体（rhombic dodecahedron）以及具有 8 个六角形和 6 个四角形的面的 14 面体（tetradecahedron）。

上述正极活性物质由具有 0.1—8μm 的粒径的晶粒和具有 2—30μm 的粒径的上述晶粒的二次粒子的混合物构成。

2. 正极活性物质的制造方法

本发明涉及具有如下特征的正极活性物质的制造方法：含有如下 3 个工序：

（1）将含有 Mn 和选自 Ni、Cr、Fe、Co 及 Cu 中至少一种的化合物混合制得原料混合物的工序，或者合成含有 Mn 化合物和选自 Ni、Cr、Fe、Co 及 Cu 中的至少一种的共晶化合物的工序；（2）将上述原料混合物或共晶化合物和锂化合物混合的工序；（3）在 600℃ 以上将上述工序（2）所得的混合物加热进行第 1 焙烧，制

得式： $\text{Li}_{2\pm\alpha}(\text{Me})_4\text{O}_{8-x}$ 所示、充放电区域的反应为 2 相反应的正极活性物质的工序，式中 $0\leq\alpha<0.4$ ， $0\leq x<2$ ，Me 是含有 Mn 和选自 Ni、Cr、Fe、Co 及 Cu 中的至少一种的过渡金属元素。

上述第 1 焙烧的温度较好在 900℃ 以上。

上述制造方法在上述第 1 焙烧后，含有在比上述第 1 焙烧温度低的温度下进行第 2 焙烧的工序。

此时的上述第 2 焙烧温度较好为 350℃—950℃。另外，上述第 2 焙烧温度更好为 650℃—850℃。

上述制造方法较好在上述第 1 焙烧后及/或第 2 焙烧后，还含有将上述正极活性物质淬冷的工序。

上述淬冷以 4.5℃/分以上的降温速度进行，更好以 10℃/分以上的降温速度进行。

上述淬冷较好进行到室温为止。

3. 非水电解质二次电池

本发明还涉及具有如下特征的非水电解质二次电池：具有含有上述正极活性物质的正极、含有钛的氧化物的负极、非水电解质和隔层，具有 2.5V—3.5V 的实用充放电区域以及 3V 的实用平均电压。

上述钛的氧化物较好具有尖晶石结构。

上述钛的氧化物较好是 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。

上述非水电解质二次电池较好是工作放电电压上具有 0.2V—0.8V 的落差。

上述正极和负极较好具有由铝或铝合金构成的集电体。

上述非水电解质较好含有选自碳酸亚丙酯、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、甲基二甘醇二甲醚、环丁砜、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯以及碳酸甲氧基甲基乙酯中的至少一种。

上述隔层较好由无纺布构成。

上述无纺布较好由聚乙烯、聚丙烯及聚对苯二甲酸丁二醇酯中的至少一种构成。

上述负极活性物质对上述正极活性物质的重量比较好在 0.5 以上、未满 1.2。

附图说明

图 1 是本发明的正极活性物质的电化学特性图，该正极活性物质是通过将共

晶化合物和锂化合物的混合物在空气中于 1000℃ (a)、900℃ (b)、800℃ (c)、700℃ (d) 及 600℃ (e) 下进行 12 小时焙烧 (第 1 焙烧) 而形成。

图 2 是显示第 1 焙烧后的正极活性物质的 TG 曲线 (热重量分析) 的图。

图 3 是显示本发明的正极活性物质的充放电曲线图, 该正极活性物质是通过在 1000℃ 下进行 12 小时的第 1 焙烧后, 700℃ 下进行 48 小时的第 2 焙烧而制得。

图 4 是显示本发明的正极活性物质 (a) 和以往的正极活性物质 (b) 的截面的 SEM 照片。

图 5 是通过情况 1 的条件而制得的正极活性物质粒子的 SEM 照片。

图 6 是通过情况 2 的条件而制得的正极活性物质粒子的 SEM 照片。

图 7 是通过情况 3 的条件而制得的正极活性物质粒子的 SEM 照片。

图 8 是通过情况 4 的条件而制得的正极活性物质粒子的 SEM 照片。

图 9 是在各种第 1 焙烧温度下制得的本发明的正极活性物质的 X 射线衍射图。

图 10 是显示在各种第 1 焙烧温度下制得的本发明的正极活性物质的 FT-IR 的测定结果的图。

图 11 是在各种条件下制得的本发明的正极活性物质的 X 射线衍射图。

图 12 是显示在各种条件下制得的本发明的正极活性物质的 FT-IR 的测定结果的图。

图 13 是显示本发明的正极活性物质的晶体结构中的各个原子位置的情况的图。

图 14 是显示经过淬冷而制得的正极活性物质的单位晶格常数的变化的图。

图 15 是显示本发明的正极活性物质进行充放电时的 X 射线衍射图形变化的图。

图 16 是显示本发明的正极活性物质进行充放电时的晶格常数的变化的图。

图 17 是显示本发明的电池体系的充放电行为的图。

图 18 是显示本发明的电池体系循环到 200 次时的循环寿命的图。

图 19 是显示本发明的电池体系的负荷特性的图。

图 20 是显示本发明的电池体系的高速放电特性 (无落差) 的图。

图 21 是显示测定伴随着充放电所产生的膨胀和收缩的膨胀计的测定结果的图。

图 22 是显示经过淬冷而制得的本发明的正极活性物质的电化学行为的图。

图 23 是显示本发明的电池体系的放电行为的图。

图 24 是显示本发明的电池体系的高速特性的图。

图 25 是显示本发明的电池体系的脉冲放电特性的图。

图 26 是本发明的实施例制得的圆柱形电池的一部分剖面主视图。

具体实施方式

本发明通过将正极活性物质的新型组成以及合成方法、以及其他的电池构成材料和正极活性物质和负极活性物质的容量比率等的设计项目最优化，来提供具有平坦充放电电压、良好的高速特性以及较长的循环寿命的非水电解质二次电池。

采用本发明的正极活性物质来设计合适的电池体系的话，可在放电末期附近自由形成电位的落差。这样，本发明的非水电解质二次电池能够增添正确掌握残存容量并且正确显示电源容量消耗的警报功能。

利用本发明的正极活性物质因能绘出平坦形状的放电曲线，所以可通过使用能绘出平坦形状的放电曲线的例如 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 来作为负极，就可制得能绘出对于电子设备最好的平坦形状的放电曲线的电池。

加之，由于上述本发明的电池得到了 3V 级的电压，可代替以往的锂 1 次电池和干电池 2 节的电池组，使用在例如照相机、数码照相机、游戏机、便携式 MD 放音机以及耳机立体声收音机等电子设备中，并能取得显著效果。

1. 本发明的正极活性物质的合成

本发明涉及具有如下特征的正极活性物质：由组成式 $\text{Li}_{2\pm\alpha}(\text{Me})_4\text{O}_{8-x}$ 所示，充放电区域的反应为 2 相反应，其中 $0\leq\alpha<0.4$ ， $0\leq x<2$ ，Me 是含有 Mn 和选自 Ni、Cr、Fe、Co 及 Cu 中的至少一种的过渡金属元素。上述组成式较好满足 $0\leq x<1.3$ 。

以下就以 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ 为代表的本发明的正极活性物质进行说明。这些说明也针对具有上述组成式范围内的其他组成的正极活性物质进行说明。

$\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ 可通过将含有构成元素的氧化物、氢氧化物及/或碳酸盐等的原料按照规定组成进行混合，并将所得的混合物进行焙烧（第 1 焙烧）而合成。但是，必须要将各原料的粒径统一以及为均匀反应而进行充分混合，所以此时合成时需要高度的粉体技术。

另一方面， $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ 还可通过使镍及锰在水溶液中作为氢氧化物或碳酸盐共同沉淀而进行合成。此时，因预先使难以分散的镍和锰均匀地分散在粒子内，所以可较容易进行合成。

由此，在以下的关于合成的例子中，采用了制得的氢氧化物的共晶化合物和作为锂化合物的氢氧化锂。将上述物质充分混合后，将所得的混合物进行焙烧（第1焙烧）。可将共晶的氢氧化物和氢氧化锂的混合物成形为颗粒状来更加切实地进行反应。

这里，图1是正极活性物质的电化学特性图，而该正极活性物质是通过将共晶化合物和锂化合物的混合物在空气中于1000℃（a）、900℃（b）、800℃（c）、700℃（d）及600℃（e）下进行12小时焙烧（第1焙烧）而制得的。具体地说，充分混合共晶所得的 $(\text{Ni}_{1/4}\text{Mn}_{3/4}) (\text{OH})_2$ 和 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 而制得混合物，其后，将该混合物成形为颗粒状，焙烧制得的成形体而制得 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ 。

对于电化学特性，如下所述制成试验用电池来进行测定。

首先，将80重量份的 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ 、10重量份的导电剂乙炔黑和10重量份的粘合剂聚偏1,1-二氟乙烯(PVdF)进行混合，用N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)将制得的混合物稀释制成糊。将该糊涂布在由铝箔构成的集电体上。将该涂布好的集电体在真空中，60℃下进行30分钟的干燥后，裁成15mm×20mm尺寸。其后，再在真空中，150℃下对切断后的集电体进行14小时干燥，制得试验用的电极。

作为对电极，采用在不锈钢上压附锂金属片而成的电极。作为隔层，采用聚乙烯制的多孔质薄膜；作为电解液，使用在以3:7（体积比例）将碳酸亚乙酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC)混合而成的混合溶剂中溶解1.0M的 LiPF_6 而成的溶液。

顺序将试验用电极、隔层和金属锂进行叠合，注入电解液后，用不锈钢制的夹具从外侧以适当强度夹紧，制得试验用电池。以0.17mA/cm²的电流密度在3.0V—5.0V之间反复对制得的试验用电池进行充放电。

图1显示了采用各个温度下焙烧而成的正极活性物质，对于锂金属，放电电压可高至4.6V—4.8V，充放电容量约为125mAh/g。从中可知：焙烧温度越高，极化特性越优异。

还可知：随着温度增高，4V附近的电压的落差规律性增大。利用本发明可利用上述现象来提供适合电子设备对残存容量进行检测的电池。即，通过对焙烧温度进行各种改变来控制对电池所需残存容量进行检测的时机。因该电压落差出现在4V附近，其幅宽为0.2V—0.8V，没有数V这样较大的变化，所以将具有该落差的电池用于电子设备中时，也不会出现该电子设备的电源中断的麻烦。

由上可知：本发明的正极活性物质可通过将原料混合物或共晶化合物和锂的化合物进行混合，进行第1焙烧，其后，慢慢将气氛温度降低（缓慢冷却）进行

制造。第 1 焙烧和缓慢冷却的条件如下所述：

第 1 焙烧： 下限：600℃、最好为 900℃

上限：1000℃

时间：2—72 小时

缓慢冷却速度： 下限：4.5℃/分

上限：10℃/分

2. 正极活性物质的放电末期的电压落差控制和极化特性的提高

如上所述，焙烧温度越高，极化变得越小，但是此时的 4V 段的区域宽变大。然而人们当然希望能较小地抑制极化，并且能自由控制 4V 的区域宽。为此，本发明者对合成方法进行了深入研究。

图 2 显示了第 1 焙烧后的正极活性物质的 TG 曲线（热重量分析）。这里所用的正极活性物质是在 500℃低温下通过焙烧而成的 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ 。以每 50℃ 的温度进行升温，对该正极活性物质在 700℃—850℃之间进行加热，在各温度时保持正极活性物质，让温度进行阶梯状升温。在下降温度时，也同样对温度进行控制。升温速度为 10℃/分，气氛为大气。

在图 2 中，a 为温度、b 显示升温时变化的重量，c 是降温时变化的重量。从图 2 可观测到：到 400℃为止，被认为和水分有关的不规则的重量损失。在从 400℃升温至 1000℃的过程中，在 700℃—1000℃的范围内，重量只是减少；另一方面，观测降温过程中的重量变化时可知：从 1000℃降至 800℃的过程中，重量增大（恢复）和升温时减少的重量一样，随本试验的速度而变。降至 700℃时，速度变慢，重量几乎完全恢复。该重量的增加被认为是因为高温时释放出的氧通过再焙烧（第 2 焙烧），即正极活性物质的再氧化使氧返回到该正极活性物质中的缘故。因此，在进行恢复重量的工序时，本发明者建议最好对第 1 焙烧后所得的正极活性物质的温度以 10℃/分以下的速度进行降温。

接下来，图 3 显示了 1000℃下进行 12 小时的第 1 焙烧后，再在 700℃下进行 48 小时的第 2 焙烧而得的正极活性物质的充放电曲线图。从该结果可知：该正极活性物质具有约为 135mAh/g 的充放电容量，在 4V 附近具有约为 15mAh/g 的一段，极化特性优异。

从上可知：对于一次在 1000℃高温下焙烧（第 1 焙烧）而成的正极活性物质，在低于 1000℃的温度下，例如在 700℃进行再焙烧（第 2 焙烧）可将 4V 附近的落差控制在如图 1 所示的 700℃时的正极活性物质的落差。

另外, 经过了第 1 焙烧和第 2 焙烧的正极活性物质因曾经在 1000℃下进行了焙烧, 不具有细孔但具有生长了的晶粒, 所以具有高的填充密度。并且, 该正极活性物质的极化特性优良。

从上可知, 从电压落段和极化特性的角度出发, 本发明的正极活性物质较好通过将原料混合物或者共晶化合物和锂的化合物混合, 进行第 1 焙烧, 然后进行第 2 焙烧而制得。第 1 焙烧和第 2 焙烧的最佳条件如下所述:

第 1 焙烧

下限: 600℃, 最好为 900℃

上限: 1000℃

时间: 2—72 小时

第 2 焙烧

下限: 350℃, 较好为 650℃

上限: 950℃, 较好为 850℃

时间: 2—72 小时

从图 2 所示的结果和电化学特性评价可知: 在 600—1000℃以上、较好在 900—1000℃进行第 1 焙烧后, 淬冷至 350℃~950℃, 再在 350—950℃、较好在 650—850℃进行第 2 焙烧。

通过利用如上所述的条件, 可使所得的正极活性物质的极化特性提高, 同时可适当控制充放电曲线图在 4V 附近所显示的落差。在以上的试验中, 焙烧时的升温速度为 7.5℃/分, 降温速度为 4.5℃/分。

(3) 活性物质的粒子形态的控制

在将正极活性物质应用在电池中时, 正极活性物质的粒子形态是重要的因素, 市场上出售的锂离子电池的容量和性能的增强是通过控制粒子的形态而进行的说法一点都不夸张。本发明者着眼于此点, 对本发明的正极活性物质的较好的粒子形态及其控制进行了深入研究发现: 如上所述, 在本发明的正极活性物质的制造方法中, 在高温(900℃以上)下进行第 1 焙烧后, 较好进行以再氧化为目的的第 2 焙烧。

在此时, 利用 SEM 对在以 1000℃、12 小时的条件下进行第 1 焙烧, 在 700℃和 48 小时的条件下进行第 2 焙烧而得的本发明的正极活性物质的粒子的截面形状进行拍摄。所得的 SEM 照片显示在图 4(a) (放大率为 300000 倍) 中。图 4(b) 是不进行第 2 焙烧而其余均与图 4(a) 的正极活性物质一样制得的正极活性物质

的 SEM 照片。

从图 4 可知：因为曾在 1000℃ 下进行过焙烧，所以正极活性物质的晶粒发达。该粒子为 2—3 μm 的 1 次粒子，该粒子是其内部完全无细孔存在填充而成的粒子。

正极活性物质的粒子的形态（特别是外形的形状）对采用正极活性物质制得极板时的涂布密度和填充密度有着较大影响。日本特许公开公报 2001—210324 号公开了对于粒子形态的提案，具体地记载了 1 次粒子的形状为八面体。

本发明的正极活性物质最好具有完全不同于八面体的形状，在该点上，明显有别于以往的技术，其理由如下所述。

首先，关于控制粒子形态的方法，以制造 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ 的正极活性物质为例进行说明。对于具有其他组成的正极活性物质，在本发明的范围内具有同样的趋势。

（1）情形 1（图 5）

通过在约 3 小时内将温度从室温升温至 1000℃，在 1000℃ 下保持 12 小时进行第 1 焙烧。

第 1 焙烧后，在 2 小时内将温度从 1000℃ 降温至室温（缓慢冷却速度为 8℃/分）。

（2）情形 2（图 6）

通过在约 3 小时内将温度从室温升温至 1000℃，在 1000℃ 下保持 12 小时进行第 1 焙烧。

第 1 焙烧后，花 30 分钟将温度从 1000℃ 降温至 700℃，在 700℃ 下保持 48 小时进行第 2 焙烧。

第 2 焙烧后，花 1.5 小时将温度从 700℃ 降温至室温（缓慢冷却速度为 7.5℃/分）。

（3）情形 3（图 7）

通过在约 3 小时内将温度从室温升温至 1000℃，在 1000℃ 下保持 12 小时进行第 1 焙烧。

第 1 焙烧后，从 1000℃ 淬冷至室温。

在约 1 小时内将温度升温至 700℃，在 700℃ 下保持 48 小时进行第 2 焙烧。

第 2 焙烧后，花 1.5 小时将温度从 700℃ 降温至室温。

（4）情形 4（图 8）

通过在约 3 小时内将温度从室温升温至 1000℃，在 1000℃ 下保持 12 小时进

行第 1 焙烧。

第 1 焙烧后，从 1000℃淬冷至室温。

大致区分的话，在情形 3 和 4 中采用了淬冷工序，在情形 2 和 3 中采用了 700℃的再氧化（第 2 焙烧）工序。

在图 5—8 中显示了根据情形 1—4 的条件而制得的正极活性物质粒子的 SEM 照片。从这些 SEM 照片可知：本发明的正极活性物质的粒子形态不是八面体。对这样的形态很难进行描述，上述正极活性物质可描述为含有偏菱形 24 面体（icositetrahedron）或斜方 12 面体（rhombohedral dodecahedron）的正极活性物质。更加详细地说：上述正极活性物质是含有带有 8 个六角形和 6 个四角形的面的 14 面体（truncated octahedron）的正极活性物质。在图 7 和 8 中，（a）采用了 1000 倍，（b）采用了 30000 倍的倍率。

可知粒子形态的控制受到淬冷工序的较大影响。情形 1 和 2 所得的正极活性物质的粒子的棱边突出，而情形 3 和 4 制得的正极活性物质的粒子的棱边较圆。即，由此可知：通过采取淬冷工序可得到具有较圆棱边的正极活性物质。

在将情形 1—4 所得的正极活性物质涂布在电池用的极板上时，若使用棱边圆的正极活性物质就可以提高粉体或涂布糊的流动性，所以可高密度进行填充。

由上可以认为：本发明的正极活性物质是完全不同于以往技术所提出的八面体粒子，而含有偏菱形 24 面体（icositetrahedron）、斜方 12 面体（rhombohedral dodecahedron），更加详细地说，含有带有 8 个六角形和 6 个四角形的面的 14 面体（truncated octahedron），并发挥了经该粒子的形态而将电池特性提高的正极活性物质。另外，本发明的正极活性物质的全部粉体最好由具有约为 0.1—8μm 粒径的晶粒和具有 2—30μm 粒径的晶粒的二次粒子构成。

由上可知，本发明的正极活性物质，从粒子形态的控制的角度出发，较好通过将原料混合物或共晶化合物和锂的化合物混合，进行第 1 焙烧，进行淬冷而制得。另外，也可以在淬冷后进行第 2 焙烧。第 1 焙烧、淬冷和第 2 焙烧的条件如下所述：

第 1 焙烧

下限： 600℃，最好为 900℃

上限： 1000℃

时间： 2—72 小时

淬冷速度 10℃/分以上，较好在 20℃/分以上，更好为 50℃/分以上

第 2 焙烧

下限： 350℃， 较好为 650℃

上限： 950℃， 较好为 850℃

时间： 2—72 小时

(4) 正极活性物质的晶体结构、X 射线衍射图形以及 FT-IR 信号

对于晶体结构，本发明的正极活性物质具有尖晶石类结晶结构（spinel—frameworkstructure）。图 9 显示了各种的第 1 焙烧温度下制得的本发明的正极活性物质的 X 射线衍射图形。

(a) — (e) 分别是在 600℃、700℃、800℃、900℃及 1000℃下进行第 1 焙烧而制得的正极活性物质的 X 射线衍射图形。正极活性物质的组成是 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ 。

假设所得的 X 射线衍射图形中为立方晶体，归属其密勒指数的话，如图 9 所示，可对所有峰进行归属。从图 9 可知：高温下进行第 1 焙烧的情况下，峰更加陡，晶体性增强。

图 9 (a) — (e) 所示的正极活性物质的 FT-IR 的测定结果分别表示在图 10 的 (a) — (e) 中。从图可知：700℃的正极活性物质 (b) 情况下有 8 个较陡的峰，高于 700℃、或未满 700℃的正极活性物质的峰都为较宽的峰。由此可知，700℃下进行的第 1 焙烧对于晶体的排列是较为理想的。

无论有无淬冷，通过第 2 焙烧可得到几乎一样的 X 射线衍射图形。为了更加详细研究晶体结构，将上述情形 3 和 4 所得的正极活性物质的 X 射线衍射图形进行比较。

图 11 表示了上述情形 3 所得的正极活性物质 (a) 和上述情形 4 所得的正极活性物质 (b) 的 X 射线衍射图形，图 12 显示了这些正极活性物质的 FT-IR 的测定结果。这些样品的不同之处在于是否经过了再氧化的过程。考虑到这些情况，对淬冷样品的 X 射线衍射图形进行结构分析的结果明确了本发明的以下机理，这些机理成为发挥本发明的效果的因素。

本发明的正极活性物质可以说具有组成式 $\text{Li}_{2\pm\alpha}(\text{Me})_{40_{8-x}}$ (式中， $0\leq\alpha<0.4$ ， $0\leq x<2$ ，较好为 $0\leq x<1.3$ ，Me 是含有 Mn 和选自 Ni、Cr、Fe、Co 及 Cu 中的至少一种的过渡金属元素)。以下为了容易理解，就 $\alpha=0$ 的具体例进行说明。

在属于 LiMn_2O_4 具有的空间群 $\text{Fd}3\text{m}$ 的尖晶石结构的原子排列中，锂元素占据了 8a 位置，过渡金属元素的 Me (Mn) 占据了 16d 位置，氧占据了 32e 位置。但

是 16c 位置通常是空着的。本发明的正极活性物质具有让元素配置在该 16c 位置的特征。

即，这是因为在本发明的正极活性物质中，通过控制进入 16c 位置的元素的量就可控制上述放电曲线图的电压的落差。

在解析进行第 1 焙烧及淬冷而制得的正极活性物质的样品（无第 2 焙烧，即无再氧化）的 X 射线衍射图形时可知：若假设 Me 以 8a 位置约为 1/5 个、16c 位置为 2/5 个、16d 位置为 7/4 个的比例存在的话，能够很好和 X 射线衍射图形匹配。由此可认为是通过将温度升温至 1000℃使氧从尖晶石结构中脱离，过渡金属被还原，正极活性物质的表面附近的相当量的锂元素和过渡金属元素分别移动到 8a 位置和 16c 位置的缘故。因为该现象，本发明的正极活性物质的尖晶石结构中的一部分形成为岩盐型结构。

经过第 1 焙烧和淬冷而得的上述样品，因没有经过再导入氧的再氧化工序，所以从上述的 TG 曲线的结果等判断，由 $\text{Li}_{1.2}\text{Me}_{2.4}\text{O}_4$ 表示，Me 中以 1:3 的比例含有 Ni 和 Mn。

从图 11 所示的 X 射线衍射图形可知：在进行第 1 焙烧和淬冷后，经过在 700℃下进行的再氧化（第 2 焙烧）而得的正极活性物质（a）和第 1 焙烧（1000℃）后将温度降低，再继续于 700℃下经过再氧化（第 2 焙烧）而得的正极活性物质（c）中，通过再氧化（第 2 焙烧），这些岩盐型结构可逆地恢复为尖晶石结构。这样的正极活性物质的晶体结构的柔软性，在因高速充放电循环等而造成正极活性物质受到应力时，可实现晶体结构的稳定化，作为结果，可实现长寿命。

从图 12 所示的 FT-IR 的测定结果可以清楚观测到：经过再氧化（第 2 焙烧）工序而得的正极活性物质（a）和（c）具有 8 个峰。

对此，只是进行第 1 焙烧，在下降温度时进行再氧化而得的正极活性物质的 X 射线衍射图形和 FT-IR 的测定结果分别显示在图 11 和图 12 的正极活性物质（b）和（d）中。从这些正极活性物质的 X 射线衍射图形可以发现：进行再氧化（第 2 焙烧）而得的正极活性物质具有几乎相同的尖晶石类结晶结构。但是，FT-IR 测定结果明显不同，没有明确观察到 8 个峰。这 8 个峰，因为尖晶石结构的 Fd3m 的局部对称性（local symmetry），所以理论上不能预测到。由此，通过 FT-IR 的测定结果也可以鉴别本发明的正极活性物质，该方法在鉴别充放电曲线图中实质上消失了电压的落差的正极活性物质时是有效的。

然后，对组成式 $\text{Li}_{2\pm\alpha}(\text{Me})_4\text{O}_{8-x}$ （式中， $0\leq\alpha<0.4$ ， $0\leq x<2$ ，较好为 $0\leq$

$x < 1.3$, Me 是含有 Mn 和选自 Ni、Cr、Fe、Co 及 Cu 中的至少一种的过渡金属元素) 中的 α 和 x 的值进行说明。

α 值是为控制粒子生长而变化的要素。若使 α 值小于化学计量学的组成 2 的话, 可在合成时抑制粒子成长, 表面积趋于增大。相反, α 值增大的话, 可促进粒子生长。由此, 根据电池所需特性来设计粒子, 此时通过改变锂的组成比就可抑制粒子生长。 α 值的范围实际上约为 ± 0.4 , 若偏离上述范围 (变动幅度) 的话, 可能对正极活性物质本来的功能产生影响。

另一方面, 对于 x 的值, 因如上所述经过 1000°C 的第 1 焙烧和淬冷而制得的正极活性物质以 $\text{Li}_{1.2}\text{Me}_{2.4}\text{O}_4$ 表示, 所以 x 值被换算为 1.33。通过再氧化 (第 2 焙烧) 氧量可恢复到化学计量的组成, x 被认为为 2, 但实际上 x 的上限为 1.3。因此, 本发明者考虑到经再氧化后氧的返回, 设定 x 的范围为 $0 \leq x < 1.3$ 。

在图 13 中显示了本发明的正极活性物质晶体结构中的各个原子位置的情况。图 13 是显示相对于 x 值, 占据各个位置的元素的情况的示意图。如图 13 所示, 通过在各个位置上引入各种元素, 有效利用原有的空的位置, 可自由地控制放电曲线图所示的电压的落差等。

另外, 若结合 XAFS 等的测定结果进行考虑的话, 在落差方面, 4V 的区域是由相对于 $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ 的电化学反应引起, 而 5V (4.7V) 的区域由 $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{4+}$ 的电化学反应造成。由此可知经过如上所述的淬冷所得的 2 个正极活性物质的样品, 在淬冷后通过多次的再氧化等, 也可自由地控制上述落差。

若通过 X 射线衍射图形或单位晶格对本发明的正极活性物质进行鉴别的话, 从上述说明可列举如下几点。假设要制得落差小 (实际上几乎不能发现) 的正极活性物质, 最好考虑如下几点。

图 14 显示了经过淬冷而制得的正极活性物质的单位晶格常数的变化。这样, 晶格常数在 $8.33\text{\AA}$ 以下, 较好在 $8.25\text{\AA}$ 以下, 更好在 $8.2\text{\AA}$ 以下。

对于 Mn 和其他的过渡金属元素的比率, 从对容量和放电曲线图的形状判断来看, 实际上 3:1 的情况最好。对此的原因不完全明确, 但是 3:1 的情况下, 尖晶石结构的骨架中的过渡金属层可形成 (2×2) 的超晶格, 其效果产生影响。另外, 通过电子线衍射测定可观察到往 (2×2) 方向的超晶格点 (spot), 所以可确认形成 (2×2) 的超晶格。

虽然在日本特许公开公报平 9-147867 中对高电压的正极活性物质进行了叙述, 但是只对组成和简单结构进行了公开, 对最佳的制造方法和温度区域根本没

有公开。具体地说，只对简单将原料混合进行焙烧进行了记载，只记载了较广的焙烧温度。对此，本发明的正极活性物质因发挥了较如上所述的现有技术而制得的正极活性物质更加优异的效果，所以为新型的物质，该物质是现有技术没有的。利用本发明的制造方法的条件自由控制粒子形态的记载在日本特许公开公报平 9-147867 号中也不存在。

若特别着眼于晶体结构的话，在日本特许公开公报平 9-147867 号中公开了用过渡金属或 Li 置换具有理想的尖晶石结构的 LiMn_2O_4 的 Mn。它是仅以 16d 位置为焦点的记载，与 LiNiVO_4 等明显不同的情况在本文中进行了阐述。即，等同于在日本特许公开公报平 9-147867 号记载的在 8a 位置和本来空着的 16d 的位置上无原子的情况。

对此，在本发明中，通过适当控制制造方法的条件利用这些位置，将正极活性物质的一部分形成岩盐型结构，通过再氧化（第 2 焙烧）有意识地控制正极活性物质的结构。即，在同一晶体内让岩盐型结构和尖晶石类结构共存，可自由地控制上述比率。在仅具有无限的尖晶石类结构的、实际上不显示放电曲线中的电压落差的正极活性物质的情况，利用 FT-IR 的测定来明确观测有无 8 个峰成为识别的信号。

（5）2 相反应

显示平坦放电曲线的电池对于所用设备是有利的。通常，正极活性物质的充放电反应为 1 相反应，此时，放电曲线的形状根据能斯特方程为 S 形。钴酸锂和镍酸锂等的层结构材料中虽然部分进行 2 相反应，但是大部分都是以 1 相反应进行。为此，本质上还是显示 S 形的放电曲线。因此，特别在高速放电的末期，与极化组合引起较大的电压降低，很难得到平坦放电曲线。

另一方面，以 2 相反应进行充放电时，放电曲线本质上为平坦的。在这个意义上最好是充放电的整个区域内进行 2 相反应的正极活性物质。在图 15 内显示了本发明的正极活性物质的充放电的 X 射线衍射图形。图 15 的（a）—（m）分别显示了 15mAh/g、30 mAh/g、50 mAh/g、60 mAh/g、70 mAh/g、75 mAh/g、80 mAh/g、90 mAh/g、100 mAh/g、105 mAh/g、110 mAh/g、120 mAh/g 以及 136.3 mAh/g 的放电容量的情况。观看图 15 的（111）、（311）和（400）的峰的变化可确认有分裂（split）的形状，可以知道进行 2 相反应。

为了更加容易理解，假设为立方晶体由图 15 而得的晶格常数的变化显示在图 16 中。若从存在 2 个晶格常数的部分有 2 相共存来进行考虑的话，可算出晶格

常数。

从图 16 可知：本发明的正极活性物质的放电可被分为前半和后半分别进行了 2 相反应。在具有以往的尖晶石型结构的 LiMn_2O_4 中，一半的区域内进行了 2 相反应，在剩下的区域内进行 1 相反应，不是整个的区域内进行 2 相反应。即，整个区域内进行 2 相反应的本发明的正极活性物质有别于以往的正极活性物质，平坦性极好，显示良好的放电曲线。

(6) 采用氧化物负极的 3V 级非水电解质二次电池和残存容量的检测

对于采用了本发明的正极活性物质作为正极，采用了具有尖晶石结构的钛氧化物作为负极时的优点进行说明。本发明的正极活性物质，和以往的 4.5V 级的尖晶石型正极活性物质相比，具有较大的可逆容量和良好的极化特性。

使用 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4)$ 作为负极时，可构成 3V 级的电池。

在日本特许公开公报 2001-210324 号中提出了采用钛类的氧化物作为负极的方案。但是在该公报的正文中只记载了 4.3V 至 3.5V 的电位范围区域内显示正极容量的正极活性物质。它们是以以往的 LiMn_2O_4 或者为了提高循环寿命等，在其中添加微量的添加元素的正极活性物质，不同于本发明的具有 4.7V 的充放电区域的正极活性物质。因此，日本特许公开公报 2001-210324 号所记载的电池系为 2.5V 级的电池系。

另一方面，本发明的电池系具有 2.5V-3.5V 实际充放电范围，这和我市上出售的使用中的 3V 级的锂一次电池具有同样的区域。另外，从使用 2 节干电池的设备仅使用 1 节电池的角度看，本发明的电池系具有通用性，是有利的。

即，电池系的 0.5V 的电池电压的不同，表现在市场实用上的较大的优点或缺陷 (handicap)，对此，日本特许公开公报 2001-210324 号所记载的 2.5V 级的电池系被认为实际上无较大的价值。另外，日本特许公开公报平 9-147867 号提出了具有 4.5V 以上的充放电电位的正极活性物质，还公开了采用炭作为负极的电池系。该技术的目的在于实现具有 4.5V 级的高电压的锂离子电池，这和本发明的电池系的目的不同。

本发明的正极活性物质可自由地对放电曲线的放电末期的电压的落差进行控制，这样若适当选择电池系的话，还可对残存容量进行检测。如上所述，具有平坦形状的放电曲线（放电电压）的电池对于电子设备来说是有利的，但是从检测残存容量的角度看，是不利的。对此，通过本发明可设计具有平坦形状的放电曲线并且可自由地控制放电曲线的放电末期的电压的落差的正极活性物质。

由此，从希望具有平坦形状的放电曲线的角度看，负极使用 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4)$ 作为负极活性物质是有利的。

该 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4)$ 和本发明的正极活性物质具有几乎相同的容量密度。由此，若使用这样的负极活性物质和正极活性物质的话，在制造电池时，正极板和负极板的厚度可以一致，从电池特性的角度看，也是有利的。在采用了 LiCoO_2 /石墨或 LiMn_2O_4 /石墨的市面出售的电池系中，因负极的容量密度高，所以在正极板和负极板的厚度上会产生较大差别。因为该差别，电解液往电极内部扩散时产生扩散差。其结果是在正极和负极的速率上产生不平衡，存在其一个极板上承受负荷，出现劣化提前的问题。从该观点也可知：将本发明的正极活性物质和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4)$ 进行组合而成的电池系较为理想。

上述负极活性物质显示了以金属锂为准的 1.55V 的平坦充放电曲线。图 17 中显示了使用 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ 作为正极，使用 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ 作为负极的电池系的充放电情况。图 18 显示了上述电池系循环至 200 次的循环寿命。图 17 中的横轴显示了每单位重量的正极活性物质的放电容量。充放电条件为 $0.17\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度以及 $0\text{V}-3.5\text{V}$ 之间的恒电流充放电。

如图 17 所示，本发明的电池系显示了 3.2V 的平均电压的平坦的充放电电压，同时在放电末期显示出电压的落差。通过利用该落差可发挥正确显示残存容量的显示功能或电源中断的警报功能。该电池系的实用充放电范围为 $2.5\text{V}-3.5\text{V}$ ，和市面上出售的使用中的 3V 级的锂一次电池具有同样的区域。

图 19 显示了该电池系的负荷特性。图 19 的 (a) - (f) 分别显示了以 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $0.17\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $0.33\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $0.67\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 以及 $1.67\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度进行放电的情况。从图 19 还可确认即使负荷有较大的变化，放电电压的落差也清楚表现出来。

另一方面，还可能不出现该落差。图 20 显示了该情况的一例。即使提高负荷，也不出现明显的落差。作为此时的正极活性物质，使用经过 1000°C 的第 1 焙烧和 700°C 下的第 2 焙烧（再氧化）而得的正极活性物质。图 20(a)~(b) 分别显示了以 $0.17\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $0.33\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $1.67\text{mA}/\text{cm}^2$ 以及 $3.33\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度进行放电的情况。

对于石墨充放电时具有较大的膨胀和收缩，上述负极活性物质为充放电时无膨胀和收缩的无变形的材料。本发明的正极活性物质也是充放电时无膨胀和收缩的物质，所以可通过将该负极和正极物质进行组合使用，可设计实际上几乎无膨

胀和收缩的电池系。即，可以极大改善循环寿命、速率特性和温度特性的低下，上述的低下是因膨胀和收缩造成的活性物质的劣化、电解液往电池系外渗出而造成的。

在图 21 中显示了利用膨胀计对充放电时的膨胀和收缩进行测定的结果。对每组正极板和负极板的厚度分别为 $60\mu\text{m}$ 和 $110\mu\text{m}$ 、1 片正极板和 1 片负极板组成的组合 (1stack) 的厚度的变化进行测定。

从图 21 可知：膨胀和收缩以对应于充放电的形式展现，可高精度进行测定。厚度变化量约为 $1\mu\text{m}$ ，每节电池仅为 0.6%。因为人们知道作为负极的 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ 为完全无膨胀和收缩的无变形材料，所以即使将该部分去掉，正极板的厚度也只有 2% 的变化。相对于以往的 LiCoO_2 /石墨类电池进行充电时，正极约为 5%、负极约为 20% 的膨胀，本发明的电池的膨胀和收缩的程度和上述的变形程度悬殊，极低。这样的充放电时的极小的膨胀和收缩是循环寿命延长的原因。通过本发明，特别是在高速进行充放电时，和以往的电池系相比，可极大改善此时的循环寿命。

(7) 电池容量设计

在对电池的容量负荷进行设计时，要对正极或负极的容量进行设定。这要根据所用的设备的用途和材料的特性等有意识地进行设计。在本发明的 3V 级的电池系中，最好对负极的容量进行设定。具体地说，负极活性物质对正极活性物质的比例（重量）在 0.5 以上、未满 1.2。若该比例定为 1.2 时，可以考虑在形式上对正极活性物质进行设定，但是，因每克负极活性物质的理论充放电容量高于每克正极活性物质的理论充放电容量，所以实际上对负极活性物质进行设定。

设定负极的电池系更好其理由具有如下几点。即，正极的电位约为 4.7V，因所用的电解液有时使正极缺乏耐氧化性。因此，以更高的正极电位结束充电对电解液的稳定性是不利的。另外，若完全将锂元素从正极活性物质除去的话，可以设想氧慢慢放出引起活性物质的劣化或放出的氧引起电解液的氧化，导致循环寿命及电池特性的劣化。

(8) 正极板和负极板的集电体

在市面上出售的锂离子二次电池中，通常采用铝作为正极的集电体，采用铜作为负极的集电体。这是因为考虑到各个电极的电位而使用耐腐蚀性优异的集电体的缘故。日本特许公开公报平 9-147867 号和日本特许公开公报 2001-210324 号中记载了分别使用铝和铜作为正极和负极的集电体。

在本发明的非水电解质二次电池中，最好采用铝或铝合金作为正极或负极，其理由如下所述。

首先，代替铜使用铝可实现电池的轻量化，同时还可降低成本。在采用石墨作为负极的市面上出售的电池系中，因石墨相对于锂金属的电位在 0.2V 以下，较低，所以不可能使用铝来作为集电体。这是因为在高于负极石墨充放电电位的电位时铝和锂离子开始反应的缘故。但是，本发明的电池系中，因负极充放电电位高，为 1.5V，不降到该电位以下的话，就可使用不反应的铝。使用铜进行深放电等使负极的电位上升时，电解液中的铜离子溶出。该铜离子因再充电先于锂的插入反应在负极上析出，阻碍锂的插入反应。其结果锂作为金属在负极表面上以针状晶体的形态析出。这样使电池的安全性下降，循环寿命缩短。另一方面，通过使用铝时不发生金属离子的溶出和再析出。

负极控制速率的电池系的充电器等发生故障的情况下，因被过充电，过剩的锂被提供给负极。若此时负极的集电体为铜时，过剩的锂在负极上析出。这样的针状晶体的锂金属会使电池的过充电安全性下降。但是，铝具有充分吸贮锂的能力，所以使用铝作为负极的集电体时，过充电时锂金属也不析出在负极上，能够吸贮在集电体上。其结果，没有电池的过充电安全性下降的情况。

(9) 非水电解液

对本发明的 3V 级非水电解质二次电池的最佳电解液进行说明。用作电解液的有机溶剂具有电位窗。该电位窗是衡量耐氧化性和耐还原性的尺度，电位窗越宽，是稳定性越好的有机溶剂。在一般的 LiCoO_2 /石墨类的非水电解质二次电池中，钴的充放电电位 4.5V 附近时需要耐氧化性，石墨的充放电电位 0V 附近时需要耐还原性（电位是以锂金属为准，以下相同）。因此，对不具有满足上述条件的电位窗的有机溶剂进行选择使用时应当避免。

特别是在使用石墨作为负极而使其耐还原性增强时，使用内酯类的有机溶剂是困难的。另外，还因为石墨充放电时，碳酸亚丙酯会同时被分解等，所以较难使用碳酸亚丙酯。不管这些溶剂是便宜且介电常数高，具有充分溶解电解质(盐)的能力的溶剂，还是耐氧化性更优异的有用的溶剂，使用这一溶剂是困难的。无论磷酸三甲酯以及磷酸三乙酯具有怎样的防火作用和良好的安全性，以同样的原因，很难使用上述溶剂。

本发明的电池系中都可使用如上所述的具有有用的特性的溶剂。在本发明的非水电解质二次电池中，因不使用石墨，而使用 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}])\text{O}_4$ 作为

负极，负极侧的电位高达 1.5V，所以大大缓和了溶剂所需的耐还原性。另外还可使用因石墨特有的充放电而在负极表面上分解的碳酸亚丙酯等溶剂来作为极有效的溶剂。

另一方面，因正极电位高达在 4.7V 以上，这些溶剂具有耐氧化性是在 5V 以上，所以可以没问题地使用这些溶剂。耐氧化性良好的环丁砜或甲基二甘醇二甲醚等被认为也为适合于本电池系的溶剂。一直以来所用的 DEC（碳酸二甲酯）、MEC（碳酸甲基乙基酯）以及 DMC（碳酸二甲酯）等的溶剂也可以作为粘性高的溶剂的稀释剂。

对于本发明所用的电解质无特别限制，也可用一直以来使用的 LiPF_6 、 LiBF_4 和有机阴离子的锂盐等。在以往通常的 LiCoO_2 /石墨系的非水电解质二次电池中，因使用石墨或溶解电解质而广泛使用经低粘性的溶剂稀释具有高介电常数和极高的粘性的 EC（碳酸亚乙酯）而成的混合溶剂。在本发明的电池系中，由于上述原因，对使用的电解液无限制，可根据所用的设备的所需特性来选择最佳的电解液。

（10）隔层

在以往一般的 LiCoO_2 /石墨系的电池中，使用由聚乙烯或聚丙烯构成的多孔质薄膜来作为隔层。该隔层是通过熔融挤出将聚合物材料成形，并在双轴方向上对所得的成形物压延制得薄型的多孔质薄膜而成，所以价格很高。需要该薄膜的主要原因考虑如下。

用作负极的石墨的电位几乎降到接近于锂金属析出的电位。为此引起各种问题。因激烈充电或低温下的充电都使微细的锂析出在石墨的一部分表面上。另外，因过度的浮动充电等会引起钴或杂质金属溶出，在负极上析出。

在这样的情况下，利用具有微细孔的上述多孔质薄膜以物理性作用力抑制针状金属的析出，对此，利用无纺布等细孔径大的物质短时间内会引起微小短路。另外，为了确保设想的充电器发生故障等时的过充电安全性，还为了抑制过充电时的电池温度的上升，需要隔层具有关机（shutdown）的功能。这是当电池达到一定温度（约为 135℃）时，隔层的微细孔收缩，在电极间中止电流流动的功能。为此，在以往的 LiCoO_2 /石墨系的电池中，使用了高价的多孔质薄膜。

另一方面，在本发明的电池系中，因负极电位为 1.5V，和锂析出的电位的差较大，所以上述问题几乎不会出现。因采用铝作为负极的集电体，锂被吸贮，也无上述的金属析出的问题。还因本发明的正极中不含有如钴系电池一样的过剩的锂元素，所以该电池系在过充电上具有极其优异的安全性。即，不需要如多孔质

薄膜那样所具有的高精度的关机功能。由此，在本电池系中，因使用了铝或铝合金作为负极的集电体，所以可能使用无纺布。

无纺布因保持溶液的量多，可大大地改善高速特性，特别是脉冲特性。因而不需要具有多孔质薄膜那样的高度复杂的工序，所以隔层材料的选择余地大并且便宜。若考虑到适用于本电池系，作为构成隔层的材料，最好用例如聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、这些材料的混合材料。聚乙烯或聚丙烯对于电解液是稳定的，但需要高温时的强度时，最好用聚对苯二甲酸丁二醇酯。对于纤维直径来说，较好使用 1—3 μm 左右的物质，经过加温压延辊处理，一部分纤维间熔融粘着而成的物质在薄型化或提升强度上是有效的。

(11) 非水电解质二次电池

以下对制造采用本发明的正极活性物质的非水电解质（锂）二次电池时可以使用的其他的构成材料进行阐述。

制作本发明的正极所用的正极合剂中的导电剂，只要是在构成的电池中不引起化学变化的电子传导性材料，对此无特别限制。例如可用天然石墨（鳞片状石墨等）以及人造石墨等的石墨类；乙炔黑、厨炭黑、槽法炭黑、炉黑、灯黑以及热裂法炭黑等的炭黑类；碳纤维及金属纤维等的导电性纤维类；碳氟化合物；铜、镍、铝及银等的金属粉末类；氧化锌、钛酸钾等的导电性金属须类；二氧化钛等的导电性金属氧化物以及聚亚苯基衍生物等的有机导电性材料等。这些可单独使用，或者只要在不损害本发明的效果的范围内，可进行任意混合使用。

其中，特好用人造石墨、乙炔黑、镍粉末。对于导电剂的添加量无特别限制，较好为 1—50 重量%，特好为 1—30 重量%，用炭或石墨时，特好为 2—15 重量%。

本发明的正极合剂中的较好的粘附剂为分解温度在 300℃ 以上的聚合物。可用例如聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯（PTFE）、聚偏 1,1—二氟乙烯（PVDF）、四氟乙烯—六氟乙烯共聚物、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）、1,1—二氟乙烯—六氟丙烯共聚物、1,1—二氟乙烯—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）、1,1—二氟乙烯—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）、1,1—二氟乙烯—六氟丙烯—四氟乙烯共聚物以及 1,1—二氟乙烯—全氟甲基乙烯基醚—四氟乙烯共聚物等。这些可单独使用，在不损害本发明的效果的范围内，可任意混合使用。

其中，最好的是聚偏 1,1-二氟乙烯 (PVDF) 和聚四氟乙烯 (PTFE)。

作为正极的集电体，只要是在构成的电池中不引起化学变化的电子导体，对此无特别限制。作为构成集电体的材料，除了使用不锈钢、镍、铝、钛、各种合金和碳等，还可用在铝或不锈钢的表面上进行了碳、镍、钛或银处理的复合体等。

特好用铝或铝合金。还可以预先对这些材料的表面进行氧化处理。还可以通过表面处理在集电体表面上形成凹凸。作为形状，可采用电池领域中所用的形状。例如箔、薄膜、网、打孔而成的形状、板条体、多孔质体、发泡体、纤维束以及无纺布等。对于厚度无特别限制，较好为 1—500 μm 的物质。

作为本发明所用的负极活性物质（负极材料），特好用 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4)$ 等的钛的氧化物。若使用该负极的话，可制得 3V 级的电池，并能解决以往存在的问题，如上所述极大提高了电池性能。另一方面，也可以只使用本发明的正极活性物质，此时，可使用以下的负极。

作为负极材料，可用锂、锂合金、合金、金属间化合物、碳质材料、有机化合物、无机化合物、金属络合物以及有机高分子化合物等，也可用吸贮和释放锂离子的化合物。这些可单独使用，或者在不损害本发明的效果的范围内任意混合使用。

作为上述锂合金，可用 Li-Al 系合金、Li-Al-Mn 系合金、Li-Al-Mg 系合金、Li-Al-Sn 系合金、Li-Al-In 系合金、Li-Al-Cd 系合金、Li-Al-Te 系合金、Li-Ga 系合金、Li-Cd 系合金、Li-In 系合金、Li-Pb 系合金、Li-Bi 系合金、Li-Mg 系合金等。此时锂的含量较好在 10 重量%以上。

作为合金和金属间化合物，可用过渡金属和硅的化合物以及过渡金属和锡的化合物等，特好用镍和硅的化合物。

作为碳质材料，可用焦炭、热解碳类、天然石墨、人造石墨、中间碳微珠、石墨化中间相小球体、气相生长碳、玻璃状碳类、碳纤维（聚丙烯腈类、沥青类、纤维素类碳纤维、气相生长碳纤维）、无定形碳、有机物烧成的碳等。可单独使用，或者在不损害本发明的效果的范围内任意混合使用。其中，较好使用石墨化中间相小球体、天然石墨、人造石墨等的石墨材料。

另外，碳质材料中，还可含碳以外的 O、B、P、N、S、SiC 和 B_4C 等的不同元素化合物。其含量较好在 0-10 重量%。

作为无机化合物，可用锡的化合物和硅的化合物等。作为无机氧化物，除了

用钛氧化物以外，还可用钨氧化物、钼氧化物、铌氧化物、钒氧化物、铁氧化物等。

另外，作为无机硫属化合物，例如可用硫化铁、硫化钼、硫化钛等的无机硫属化合物。

作为有机高分子化合物，可用聚噻吩、聚乙炔等的高分子化合物。作为氮化物，可用钴的氮化物、铜的氮化物、镍的氮化物、铁的氮化物及锰的氮化物等。

上述负极材料，可组合使用，例如将碳和合金组合，或者将碳和无机化合物组合等。

本发明所用的碳质材料的平均粒径较好在 $0.1-60\mu\text{m}$ 。更好为 $0.5-30\mu\text{m}$ 。比表面积较好为 $1-10\text{m}^2/\text{g}$ 。较好用如下的石墨，在晶体结构上，碳六角形平面的间距 (d_{002}) 为 $3.35-3.40\text{\AA}$ ， c 轴方向的微晶的大小 (LC) 在 $100\text{\AA}$ 以上。

在本发明中，因正极活性物质中含有 Li，所以可使用不含 Li 的负极材料（碳等）。另外，在这样的不含 Li 的负极材料中，预先含有少量的（相对于 100 重量份的负极材料，为 $0.01-10$ 重量份左右）Li 时，即使一部分的 Li 和电解质等反应而失去活性，也能够以含在上述负极材料中的 Li 进行补充，所以较为理想。

如上所述在负极材料中含有 Li 的方法为：在压附了负极材料的集电体上涂布加热・熔融后的锂金属，在负极材料上含浸 Li 的方法；或者通过压附等将锂金属预先粘附在电极组中，在电解液中用电化学方法将 Li 掺入负极材料中。

对于负极合剂中的导电剂，和正极合剂中的导电剂一样，只要是在构成的电池中，不引起化学变化的电子传导材料，对此无特别限制。在采用碳质材料作为负极材料时，因碳质材料自身具有电子传导性，所以可以含有导电剂，也可不含导电剂。

作为负极合剂中的粘附剂，使用热塑性树脂或热固化性树脂都可以，最佳的粘附剂为分解温度在 300°C 以上的聚合物。可用例如聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯 (PTFE)、聚偏 1, 1-二氟乙烯 (PVDF)、苯乙烯-丁二烯橡胶、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)、1, 1-二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、1, 1-二氟乙烯-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)、1, 1-二氟乙烯-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)、1, 1-二氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯共聚物以及 1, 1-二氟乙烯-全氟甲基乙烯基醚-四氟乙烯共聚物等。也可使用苯乙烯-丁二烯橡胶、聚偏 1, 1-二氟乙烯等。

作为负极的集电体, 在采用 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4)$ 等的钛氧化物作为负极活性物质的情况下, 采用铝或铝合金, 用如上原因, 特理想。

在使用其他的负极活性物质时, 可使用如下物质: 只要是在构成的电池中不引起化学变化的电子导体, 对此无特别限制。作为构成集电体的材料, 除了使用不锈钢、镍、铜、钛以及碳等, 还可用在铜或不锈钢的表面上进行了碳、镍、钛或银处理的复合体、Al-Cd 合金等。特好用铜或铜合金。也可用对这些材料的表面进行氧化处理而成的物质。另外还可以通过表面处理在集电体表面上形成凹凸。

负极集电体的形状, 和上述正极情况一样, 可用例如箔、薄膜、片、网、打孔而成的形状、板条体、多孔质体、发泡体以及纤维束等。对于厚度无特别限制, 较好为 $1-500\mu\text{m}$ 的物质。

在电极合剂中, 除了添加导电剂和粘附剂以外, 还可以添加填充剂、分散剂、离子导电剂、压力增强剂以及其他的各种添加剂。作为填充剂, 只要是在构成的电池中不引起化学变化的纤维质材料, 用什么都可以。通常用聚丙烯、聚乙烯等的烯烃类聚合物、玻璃、碳等的纤维。对填充剂的添加量无特别限制, 较好为 0—30 重量%。

在本发明的正极和负极上除了具有含有正极活性物质或负极材料的合剂层以外, 还可具有以改良集电体和合剂层的粘附性、导电性、循环特性和充放电效率为目的而引入的底涂层, 和以机械性或化学性保护合剂层为目的而引入的保护层等。上述底涂层和保护层可以含有粘附剂或导电剂粒子、不具有导电性的粒子等。

作为隔层, 在采用 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4)$ 等的钛氧化物作为负极活性物质的情况下, 特好用上述的无纺布。在使用其他的负极活性物质时, 可使用如下物质。可用具有较大离子透过度 and 规定的机械强度的、具有绝缘性的微多孔性薄膜。较好用具有 80°C 以上堵塞孔且使电阻增加的功能的物质。从耐有机溶剂性和疏水性看, 可单独使用或者组合使用聚丙烯或聚乙烯等而成烯烃类聚合物, 或者由玻璃纤维等而制成的片或者无纺布。

对于隔层的孔径, 希望在从电极片脱离的活性物质、粘附剂和导电剂等不透过 的范围内, 例如较好在 $0.1-1\mu\text{m}$ 。对于隔层厚度, 通常较好为 $10-300\mu\text{m}$ 。孔隙率是由电子或离子的透过性、素材和膜压决定的, 通常较好为 30—80%。通过使用玻璃或金属氧化物薄膜等的难燃材料、不燃材料可使电池的安全性提高。

作为本发明所用的非水电解液, 在采用 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4)$ 等的钛氧

化物作为负极活性物质的情况下，特好用上述的电解液。采用其他的负极的情况下，可使用如下所述的电解液。

电解液由溶剂和溶解于该溶剂的锂盐构成。较好的溶剂为单一的酯、或者混合酯。其中，较好用环状碳酸酯、环状羧酸酯、非环状碳酸酯以及脂肪族羧酸酯等。还可以使用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。

以下例示上述溶剂的具体例以及用于本发明的其他的溶剂。

作为用作非水溶剂的酯，可以用例如，碳酸亚乙酯（EC）、碳酸亚丙酯（PC）、碳酸亚丁酯（BC）以及碳酸亚乙烯基酯（VC）等的环状碳酸酯；碳酸二甲酯（DMC）、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸乙基甲基酯（EMC）以及碳酸二丙酯（DPC）等非环状碳酸酯类；甲酸甲酯（MF）、乙酸甲酯（MA）、丙酸甲酯（MP）、丙酸乙酯（MA）等脂肪族羧酸酯类； γ -丁内酯（GBL）等的环状羧酸酯等。

作为环状碳酸酯，特好用 EC、PC 和 VC 等。作为环状羧酸酯，特好用 GBL 等。作为非环状碳酸酯，较好用 DMC、DEC 和 EMC 等。另外，根据需要，较好为含有脂肪族羧酸酯的酯类。脂肪族羧酸酯的含量是溶剂重量总量的 30% 以下，更好在 20% 以下的范围内。

本发明的电解液的溶剂除了含有 80% 以上的上述酯类以外，还可以含有公知的非质子的有机溶剂。

作为溶解于上述溶剂中的锂盐，可用例如， LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低级脂肪族羧酸锂、氯硼烷锂、四苯基硼酸锂、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ 和 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 和 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 等的酰亚胺类。这些可单独用于所用的电解液等中，或者在不损害本发明的效果的范围内任意组合使用。其中，特好是含 LiPF_6 。

本发明的特好的非水电解液为至少含有碳酸亚乙酯和碳酸乙基甲基酯，以 LiPF_6 作为锂盐的电解液。含有以 GBL 为主溶剂的电解液也较为理想，此时，添加 VC 等的添加剂较好为几个%，较好采用除了 LiPF_6 以外的 LiBF_4 和 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 的混合盐作为锂盐。

对于添加在电解液中的物质的量无特别限制，可根据正极活性物质和负极材料的量和电池尺寸使用所需的量。对于锂盐溶解于非水溶剂的溶解量，无特别限制，较好为 0.2—2mol/L，特好为 0.5—1.5mol/L。

该电解液通常含浸或填充在多孔性聚合物、玻璃薄膜、无纺布等的隔层中进行使用。为了使电解液具有难燃性，可在电解液中含有含卤溶剂，例如四氯化碳、三氟氯乙烯。另外为了还具有高温保存的适应性，在电解液中含有二氧化碳。

还可以用如下所述的固体电解质。固体电解质可分为无机固体电解质和有机固体电解质。

无机固体电解质公知的有 Li 的氮化物、卤化物和含氧酸盐等。

其中 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{—LiI—LiOH}$ 、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4\text{—}(1\text{—}x)\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 Li_2SiS_3 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{—Li}_2\text{S—SiS}_2$ 以及硫化磷化合物等是有效的。

作为有机固体电解质，有效的有：聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚磷腈、聚氮丙啶、聚亚乙基硫醚、聚乙烯醇、聚偏 1, 1—二氟乙烯以及聚六氟丙烯等和它们的衍生物、混合物、复合体等的聚合物材料。

还可含有上述非水电解液的凝胶电解质作为有机固体电解质。作为上述有机固体电解质，有效的有：聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚磷腈、聚氮丙啶、聚亚乙基硫醚、聚乙烯醇、聚偏 1, 1—二氟乙烯以及聚六氟丙烯等和它们的衍生物、混合物、复合体等的高分子基体材料。特好用 1, 1—二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物或者聚偏 1, 1—二氟乙烯和聚环氧乙烷的混合物。

电池形状有硬币型、钮扣型、片状、圆筒形、扁平形和方形等。电池形状为硬币型或钮扣型时，含有正极活性物质和负极材料的合剂主要被压缩为丸状使用。该丸状的厚度和直径等取决于电池的大小。

电池形状为片状、圆筒形或方形时，含有正极活性物质或负极材料的合剂，主要被涂布 (coat) 在集电体上、进行干燥和压缩使用。涂布方法可使用通常的方法。例如较好用反转辊涂布法、同向辊涂法、刮板涂布、刀刮涂布法、挤出涂布法、帘式涂布法、凹板涂布法、棒涂布法、浇铸法、浸渍涂布法和挤压法 (squeeze) 等。其中尤其好的是刮板涂布、刀刮涂布法和挤出涂布法。

涂布较好以 0.1—100m/分 的速度进行。此时，根据合剂溶液的物性和干燥性，对上述涂布方法进行选择来得到涂布层良好的表面状态。往集电体上涂布合剂时，可在集电体的每一面上涂布，也可以在双面上同时进行涂布。最好是在集电体的两侧设置涂布层，一个表面上的涂布层可由含有合剂层的多层构成。合剂层除了含有和锂离子的插入和放出有关的如正极活性物质或负极材料之类的物质以外，还含有粘附剂和导电材料等。除了合剂层，还可设置不含活性物质的保护层、设置在集电体上的底涂层、设置在合剂层之间

的中间层等。这些不含活性物质的层最好含有导电性粒子、绝缘性粒子和粘附剂等。

涂布方法可采用连续式、间歇式或条涂形式。该涂布层的厚度、长度和宽度取决于电池的大小等，单面的涂布层的厚度，干燥后被压缩的状态下，特好为 1—2000 μm 。

作为合剂的丸或片的干燥或脱水方法，可使用通常所用的方法。特好是单独使用热风、真空、红外线、远红外线、电子线和低湿风的方法，或将其组合使用。

温度较好在 80—350 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内，特好在 100—250 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内。整个电池的含水量较好在 2000ppm 以下，正极合剂、负极合剂和电解质中的含水量分别都在 500ppm 以下，从循环性的角度看，较为理想。

片的压制成形方法可采用通常所用的方法，特好用金属模压制成形法或压延辊压制成形法，对于压制成形的压力无特别限制，较好为 0.2—3 t/cm^2 。压延辊压制成形法的压制速度较好为 0.1—50 $\text{m}/\text{分}$ 。

压制温度较好为室温—200 $^{\circ}\text{C}$ 。正极片对负极片的宽度比较好为 0.9—1.1，特好为 0.95—1.0。

正极活性物质和负极材料的含量比，在使用本发明的正极和由钛氧化物构成的负极的情况下，特好为如上所述负极侧的容量控速的设计比。但是，在仅使用本发明的正极活性物质时，该含量比会因为化合物的种类和合剂的配方的不同而不同，所以不能对此进行限制，从容量、循环性和安全性的角度出发，技术人员可设定最佳值。

对于本发明的电极的卷绕体，不必卷绕成正的圆柱形，是电极截面为椭圆的长圆柱形、或者长方形等的棱柱形的形状也可以。

以下以实施例为代表对本发明进行说明，但本发明不受这些例子的限制。

实施例 1

在如上（3）所述的合成条件下制成 3 种正极活性物质的样品。将共晶制得的 $(\text{Ni}_{1/4}\text{Mn}_{3/4}) (\text{OH})_2$ 和 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 充分混合而成的混合物成形为丸状，通过对该丸状物质焙烧而制得正极活性物质。因此，所得的正极活性物质的组成为 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ 。氧量因合成条件的不同而不同。所得的正极活性物质的电化学测定是以如上（1）所述方法进行。

(1) 制造例 1

花大约 3 小时将气氛温度从室温升温至 1000℃，在 1000℃保持 12 小时，再花 2 小时从 1000℃降温至室温。

(2) 制造例 2

花大约 3 小时将气氛温度从室温升温至 1000℃，在 1000℃保持 12 小时，花 30 分钟从 1000℃降温至 700℃，700℃保持 48 小时，再花 1.5 小时从 700℃降温至室温。

(3) 制造例 3

花大约 3 小时将气氛温度从室温升温至 1000℃，在 1000℃保持 12 小时，从 1000℃淬冷至室温。再花 1 小时将气氛温度升温至 700℃，700℃保持 48 小时，再花 1.5 小时从 700℃降温至室温。

制造例 1-3 所得的正极活性物质的电化学行为分别表示在图 22 的 (a) - (c) 中。

从图 22 可知：正极活性物质的极化都少，显示了平坦性极好的良好的充放电曲线。另外，制造例 1 的正极活性物质 (a) 在放电末期出现落差，可利用该落差进行残存容量的检测。该落差不是几 V 大的落差，使用设备不会因电源不足而断电，可有效检测残存容量。在 700℃进行再氧化所得的正极活性物质 (b) 的情况下，可使该落差变得几乎没有。因此，可通过控制再氧化工序的温度和时间以自由控制放电末期的落差在上述范围内。对于经过淬冷工序进行再氧化而得的正极活性物质 (c)，也一样几乎观测不到落差。在淬冷工序中通过控制上述粒子就可形成极化更大，平坦性更高的材料。还可进行高密度填充。

上述显示了采用 Ni 和 Mn 的组合的情况，对于采用如表 1 所示的过渡金属的情况也进行放电容量的测定。焙烧是在上述制造例 3 的条件下进行。Mn 和其他的过渡金属的比率同样为 3:1。分别采用不同的正极活性物质时所得的放电容量如表 1 所示。从表 1 可知：可制得具有相同容量差且有同样特性的正极活性物质。

Mn 和其他的过渡金属的比率为 3:1 时最好。过渡金属的比率高于或低于 3:1 的时，高电位的容量降低。

$\text{Li}[\text{Me}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$	容量 (mAh/g)
$\text{Me}=\text{Ni}$	130
$\text{Me}=\text{Cr}$	128
$\text{Me}=\text{Co}$	120
$\text{Me}=\text{Fe}$	118
$\text{Me}=\text{Cu}$	110

实施例 2

制得采用本发明的正极活性物质作为正极, 采用作为负极活性物质的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$) 作为负极的 3V 级电池。用同样的方法以同样的配合比等制作负极板和正极板。采用由聚对苯二甲酸丁二醇酯构成的 $25\mu\text{m}$ 的无纺布作为隔层。使电极的面积为 3cm^2 , 采用溶解了 1 摩尔的 LiPF_6 的 EC/DEC(3/7) 混合溶剂而成的有机电解液作为电解液。采用上述情形 3 制得的物质作为正极活性物质。

图 23 显示了该电池系的放电情况, 图 24 显示了高速特性。从图 23 和图 24 可知: 本电池系是 3V 类的电池, 是极化特性极好的电池系。对于电位形状, 也显示了前所未有的极高的平坦性。

图 25 显示了脉冲放电特性。图 25 显示出: 从放电初期到放电末期具有几乎相同幅宽的脉冲特性, 到放电末期, 脉冲极化慢慢增加, 和以往的脉冲情况是不同的。这样的电位的平坦性和良好的极化特性被认为是实现了正极活性物质的合成方法的最优化和全区域 2 相反应所产生的较大效果所致。

实施例 3

图 26 显示了本实施例制得的圆筒形电池的一部分截面的主视图。将正极板、隔层和负极板的积层体进行多层螺旋状卷绕而成的极板组 4 放入电池外壳 1 内。然后, 从正极板引出正极导线 5 并和封口板 2 连接, 从负极板引出负极导线 6 和电池外壳 1 的底部连接。电池外壳和导线板可用具有耐有机电解液性和电子传导性的金属和合金。例如可用铁、镍、钛、铬、钼、铜、铝等的金属或其合金。电池外壳由不锈钢板或 Al-Mn 合金金属板加工而成特好。正极导线较好由铝构成。负极导线较好由镍或铝构成。作为电池外壳, 为了实现轻量化, 还可用工程塑料以及工程塑料和金属组合而成的材料。

在极板组 4 的上下部分别设置绝缘环 7。然后注入电解液，用封口板将电池外壳密封。此时，可将安全阀设置在封口板上。除了安全阀以外，还可以配置一直以来公知的各种安全元件。例如，可用保险丝、双金属、PTC 元件等来作为防止过电流元件。作为安全阀以外的防止电池外壳的内压上升的其他的对策，可使用在电池外壳上形成切口的方法、密封垫裂缝方法、封口板裂缝方法或和导线板切断的方法。还可以为防止过充电和过放电而在充电器上配置保护电路，或者也可以将该保护电路独立连接。

作为帽、电池外壳、片和导线板的焊接方法，例如可用直流或交流的电焊、激光焊接或超声波焊接等的现有公知的方法。作为封口用的封口剂，可用沥青等的以往公知的化合物或混合物。

正极板如下所述制造。在本发明的正极活性物质粉末 85 重量份中混合 10 重量份的导电剂碳粉末和 5 重量份的粘附剂聚偏 1, 1-二氟乙烯树脂，将所得的混合物分散于脱水 N-甲基吡咯烷酮中制得浆液，将该浆液涂布在由铝箔制的正极集电体上，干燥和压延后，裁成规定大小。除了采用 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4)$ 来代替正极活性物质以外，和正极板一样制得负极板。

还可以使用苯乙烯-丁二烯橡胶类粘合剂。在本发明中，主要使用钛氧化物作为负极活性物质，若主要使用碳质材料时，碳质材料和苯乙烯-丁二烯橡胶类粘合剂以重量比为 100:5 的比例进行混合制得混合物，将该混合物涂布在铜箔的两面上，干燥和压延后，裁成规定大小，制得负极板。

作为隔层，可用无纺布或聚乙烯制的微多孔薄膜。

作为有机电解液，可用在以体积比为 3:7 将碳酸亚乙酯 (EC) 和碳酸二乙酯混合而成的混合溶剂中，溶解 LiPF_6 而形成的 1.0 摩尔/L 的溶液。圆筒形电池的直径为 14.1mm、高为 50.0mm。

通过利用本发明的正极活性物质，残存容量警报容易进行。从该角度出发，通过再氧化温度来调整放电末期的落差大小。

在上述情形 3 中只变化了再氧化(第 2 焙烧)的温度。采用 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4)$ 作为负极制成上述圆筒形电池。用 1c 速率让上述电池放电，当电池电压变为 2.7V 时，可检知残存容量。此后，放电至 2V 时，再测定残存容量。其结果如表 2 所示。数值表示残存容量对总的电池容量的比率。

从表 2 结果可知：本发明的电池系所产生的残存容量警报，不需要复杂的电子电路或进行复杂的演算就可更加容易产生。还可自由地设定残存容量警报的时

间。

表 2

再氧化（第 2 焙烧）温度（℃）	残存容量（mAh/g）
700	2.1
800	8.4
900	15.8
1000	17.9

实施例 4

对正极和负极的容量设计进行探讨。对每单位面积的正极活性物质的量和负极活性物质的量的比率进行各种变化而制成的圆筒形电池，对该电池的循环寿命进行测定，其结果如表 3 所示。充放电循环条件为：充电是以 3.5V 的恒电流恒电压进行充电的，最大电流为 1C。完成条件是从开始充电经过 2 小时后切断。放电为以 2C 的恒电流进行放电，到 2.0V 时切断。表 3 显示了维持容量降到初期容量的 95%时的循环次数。从表 3 可知：容量比率在 1.2 以上时，循环寿命降低。正极和负极的平衡设计实际上较好定为负极控速（负极容量设定）。若超出需要来增加正极材料的话，电池容量会降低，所以实际上的容量比较好为 0.5—1.2。

表 3

负极活性物质/正极活性物质	容量比率为 95%时的循环次数（次）
0.3	280
0.5	302
0.8	305
1.0	299
1.2	290
1.5	260

实施例 5

这里，对正极和负极的集电体进行探讨。采用石墨作为负极时，因电位等原因，通常采用铜作为集电体（芯材）。

如上所述使用 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4)$ 作为负极时，可使用铝芯材。通过本发明发现如下优点：通过采用上述材料除了可实现轻量化和低成本以外，还提升了安全性。其原因如下所述。即，因充电器等故障引起电池过充电的情况下，负极表面锂金属析出，它是引起安全性下降的因素。若使用 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4)$ 作为负极的情况下，充放电电位高至 1.5V，比锂的析出电位 0V 高出很多，但是，采用铜作为芯材的话，锂金属被认为析出在铜的表面上。另一方面，在使用铝作为芯材时该芯材吸贮锂，锂金属不能析出。对分别采用表 4 所示的集电体而制得的圆筒形电池进行过充电试验。测定此时电池表面的最高温度。在过充电试验中，以 1.5C 的电流值进行恒电流过充电。

从表 4 可知：通过使用铝芯材，可抑制过充电时的电池发热。从上可知，通过采用本发明的电池系的铝芯材，可制得 3V 级的电池，形成轻量化、低成本和具有更大安全性的电池。

表 4

构成集电体的材料	电池表面温度 (°C)
铜	45
铝	81

在这里，对本发明的电池系最佳的电解液进行探讨。

在使用石墨作为负极的电池中，对电解液的限制较多。特别是从耐还原性的角度出发，使用内酯类的有机溶剂是困难的。还因为石墨在充放电时碳酸亚丙酯会同时被分解等原因，使用碳酸亚丙酯是困难的。这些溶剂都是便宜且具有较大的介电常数，还具有充分溶解电解质盐的能力和优异的耐氧化性的有用的溶剂。因为同样的原因，使用磷酸三甲酯和磷酸三乙酯也是困难的。这些溶剂是具有灭火作用和良好的安全性的溶剂。对此，在本发明中可使用这些有用的溶剂。

现状为：为了在石墨表面上必须形成保护膜和使电解质盐进行溶解，要形成以粘性非常高的碳酸亚乙酯（EC）为基础的电解液。在本发明中，不需要该 EC。即，虽然通过形成本电池系来形成具有 3V 高电压的电池，但是不使用石墨，就可极大扩大电解液的选择范围。表 5 显示了本电池系的最佳的电解液。在表 5 中，

将以往的电解液体系的容量定为 100 时，以指数来表示对电解液进行种种变化时所得的容量。还显示了对以下电池进行评价的结果：为了进行比较，使用钴酸锂作为正极，使用石墨材料作为负极，并以同样的方法而制得的圆筒形电池。

在表 5 中还表示了混合溶剂的组成，混合溶剂的 EC/DEC (3/7) 表示是 EC 和 DEC 的混合溶剂，其组成比为 3：7。用该电解液所得的容量在各种电池系中都被定为 100。

从表 5 可知：在使用石墨的以往的电池系中，几乎不能发挥高容量，在本发明中可以没有问题地使用以往不能使用的电解液体系，并制得便宜且具有更高安全性的电池。还可使用上述溶剂的混合溶剂或者一直以来使用的各种溶剂的组合等。

表 5

混合溶剂的组成	电解质 (盐)	本发明的电池系	LiCoO ₂ /石墨系
EC/DEC (3/7)	1M LiPF ₆	100	100
GBL	1M LiBF ₄	102	10
GVL	1M LiBF ₄	101	12
PC	1M LiPF ₆	102	2
甲基二甘醇二甲醚	1M LiPF ₆	100	20
甲氧基 EMC	1M LiPF ₆	100	87
磷酸三甲酯	1M LiPF ₆	98	18
磷酸三乙酯	1M LiPF ₆	97	20
环丁砜	1M LiPF ₆	87	30
PC/DEC	1M LiPF ₆	100	13
PC/EMC	1M LiPF ₆	100	12
GBL/PC	1M LiPF ₆	101	8

实施例 7

在这里，对本发明的最好的隔层进行探讨。

在本发明的电池系中不需要多孔性薄膜一样的高性能的隔层。若采用无纺布的话，因降低了切断功能，所以可能会降低过充电的安全性。另一方面，无纺布的情况下，和多孔质薄膜相比，因它的电解液保持能力高，所以可特别期望它能

提高脉冲性能。

采用由表 6 所示的各种聚合物材料构成的无纺布作为隔层，和上述一样制成本发明的圆筒形电池。表 6 显示了脉冲放电特性和过充电时的电池表面温度的最大值。脉冲放电是 1A 的 5 秒钟开、5 秒钟关的简单的脉冲放电，将使用以往的 PE 多孔质薄膜时所得到的脉冲放电时间定为 100，以指数表示采用其他隔层的电池的脉冲放电时间。过充电是利用 1.5C 的恒电流所进行的过充电。

从表 6 可知：在本电池系中，通过使用无纺布可大大改善脉冲放电时间，并能保持与以往几乎相同的过充电的安全性。另外，还可通过使用无纺布来改善脉冲电流引起的电压的衰减。

表 6

隔层的材料	脉冲时间指数	电池表面温度（℃）
聚乙烯多孔质薄膜	100	42
聚乙烯无纺布	178	45
聚丙烯无纺布	180	46
聚对苯二甲酸丁二醇酯	181	50

产业上应用的可能性

通过本发明的电池系，可平衡地、极大地提高放电电压的平坦性、高速放电特性、脉冲特性和高速充放电时的循环寿命等。在上述实施例 1 中，虽然对用作便携式设备用的电池的本发明的二次电池进行了说明，本发明还适合用于需要高速充放电和循环寿命长的电动工具用的电源、混合能源汽车用电源以及电动汽车用电源等的驱动系统的大型电池，并可发挥其特性。本发明提供一种能够有效利用具有平坦性和高电压的便宜的镍锰复合氧化物作为正极活性物质，利用钛氧化物作为负极的、具有良好的 3V 级的高速特性和循环寿命的良好的非水电解质二次电池。

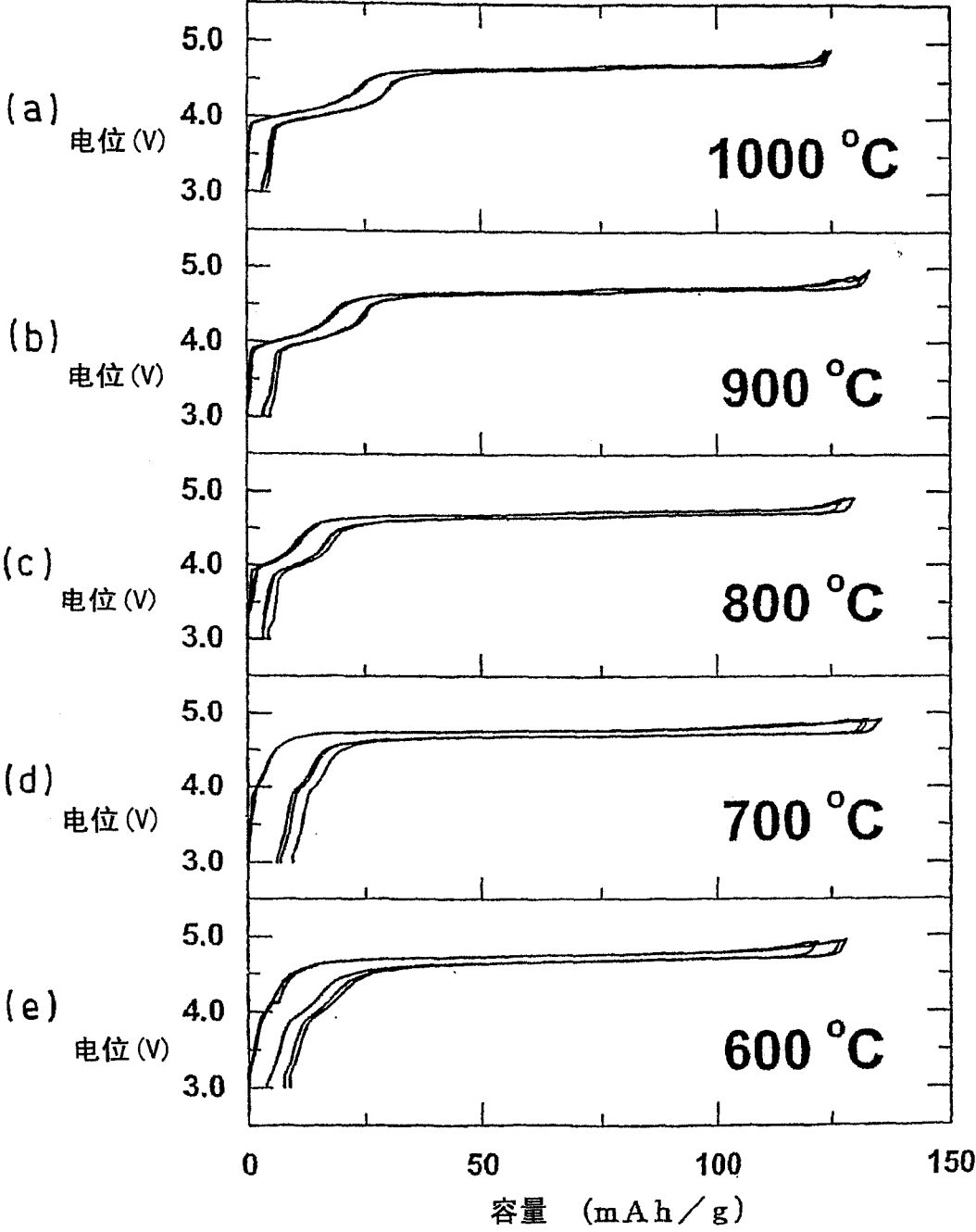


图 1

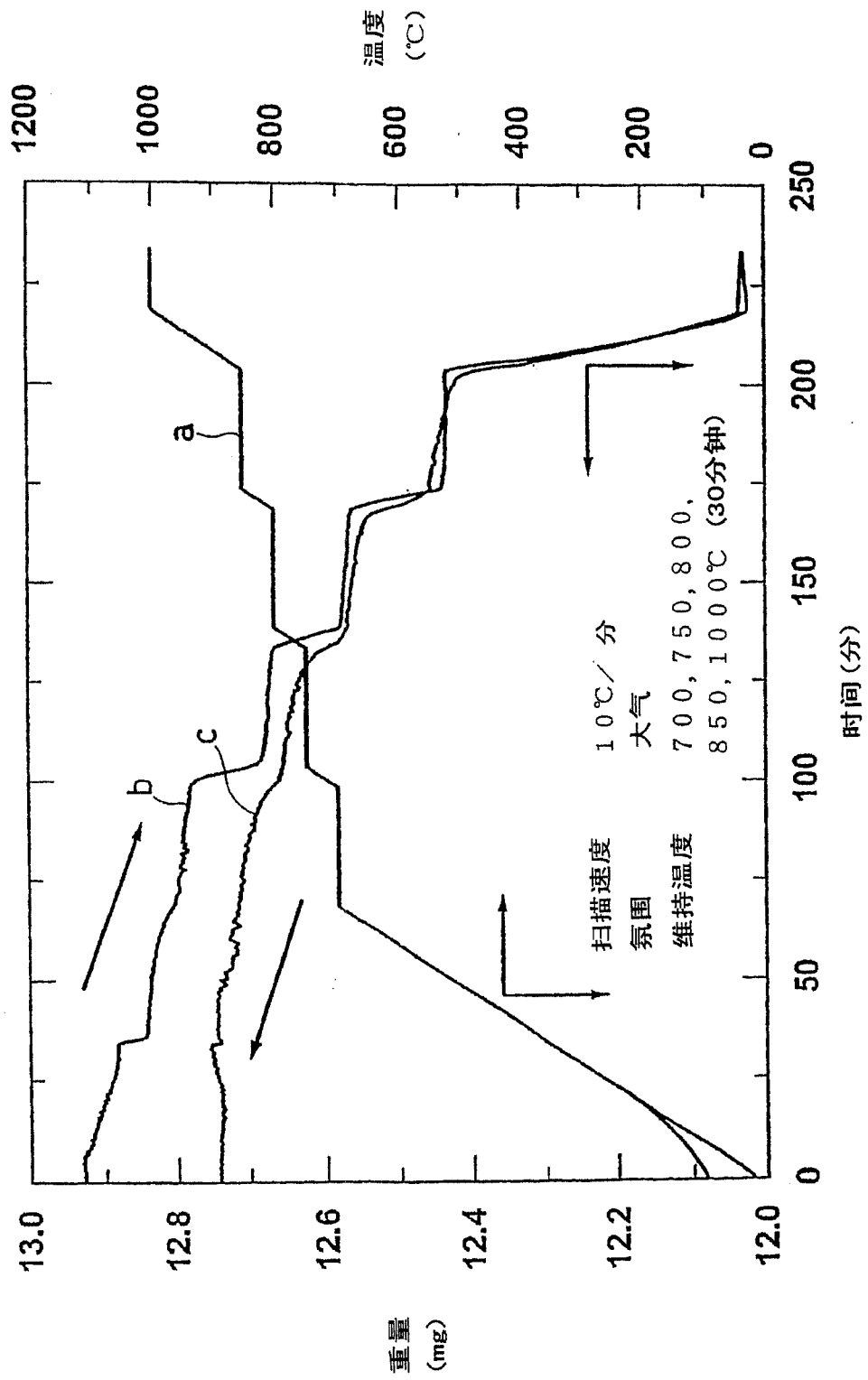


图 2

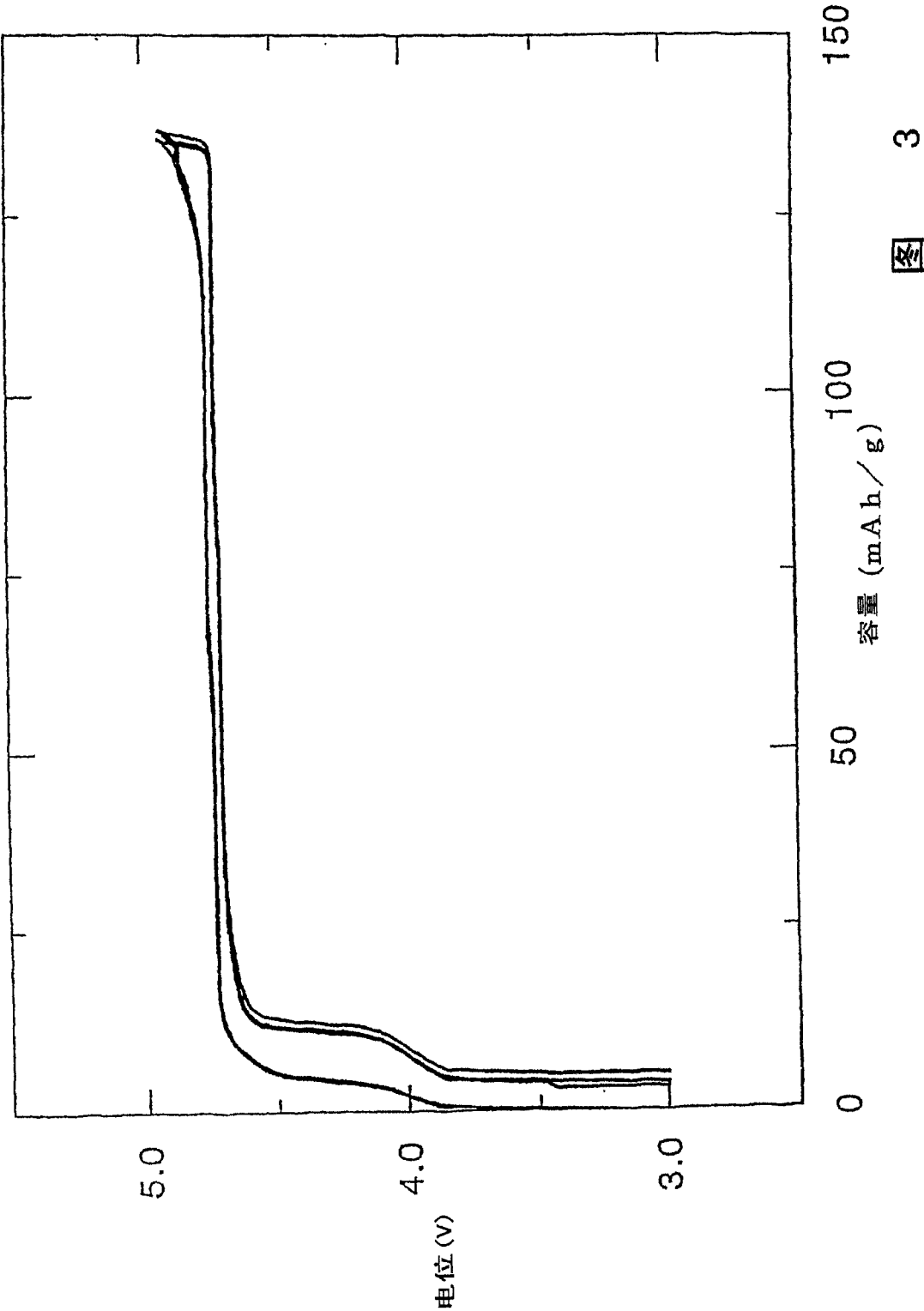


图 3

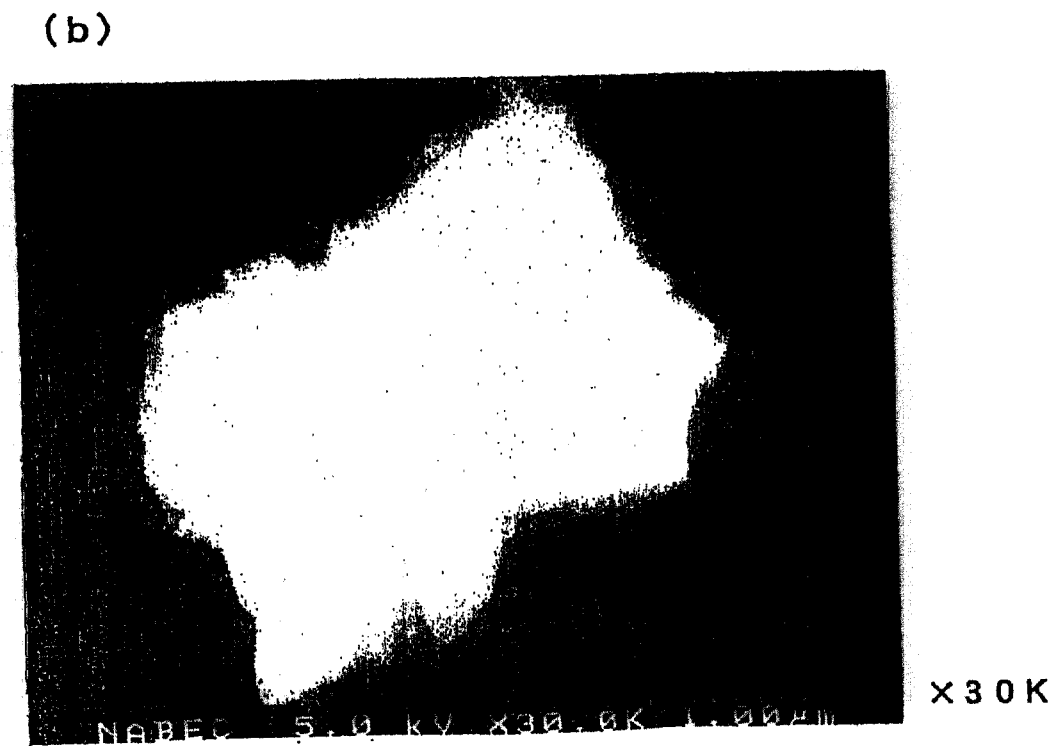
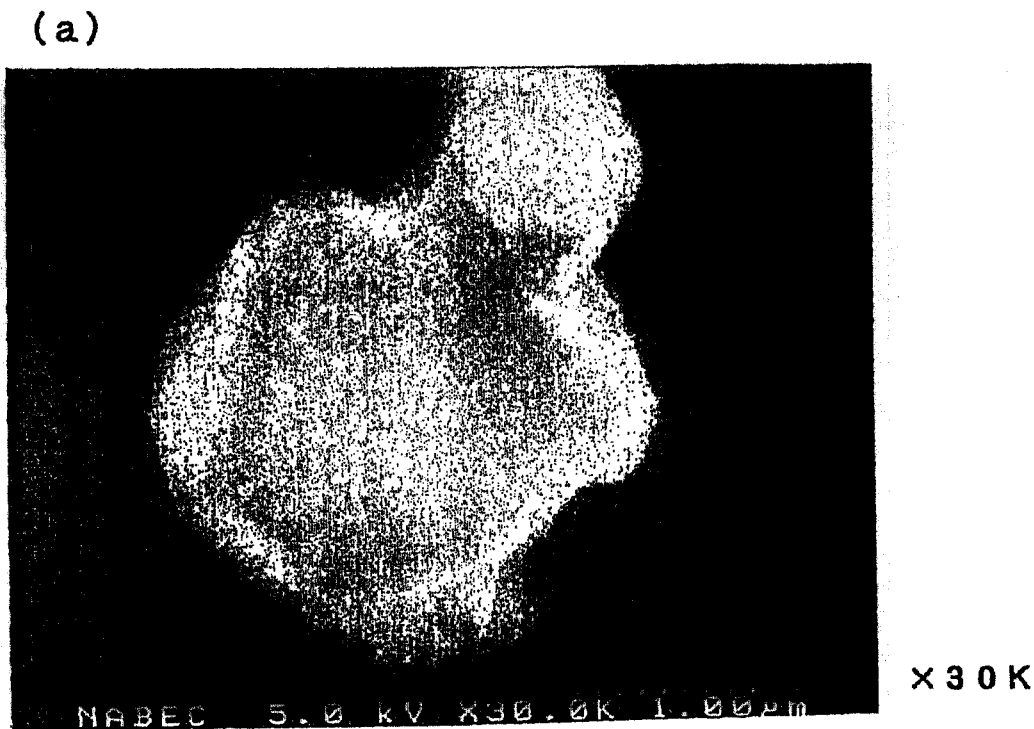


图 4



图 5

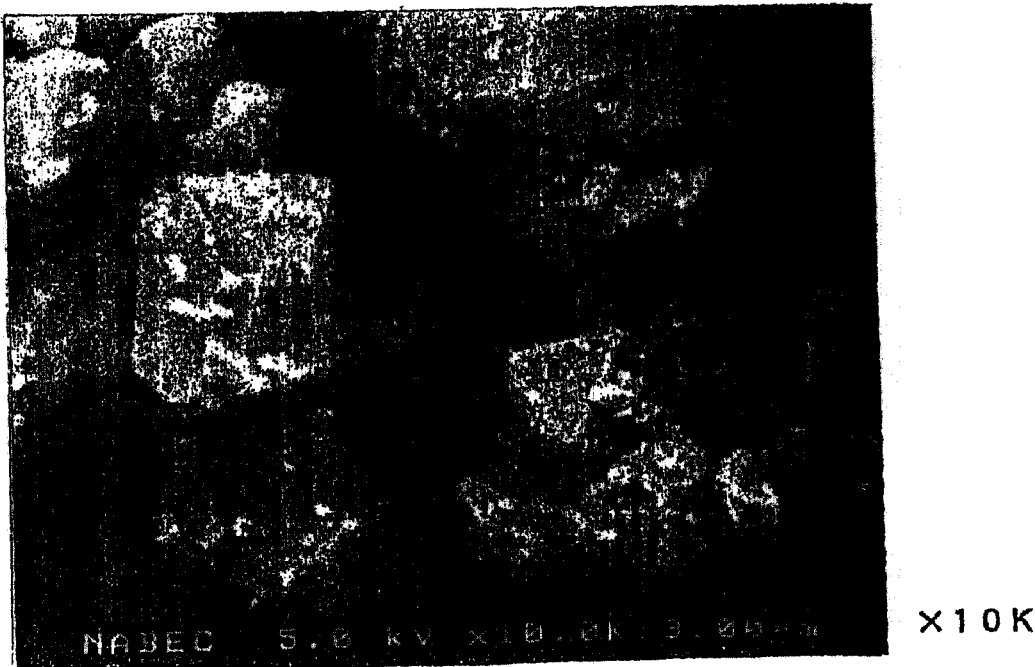
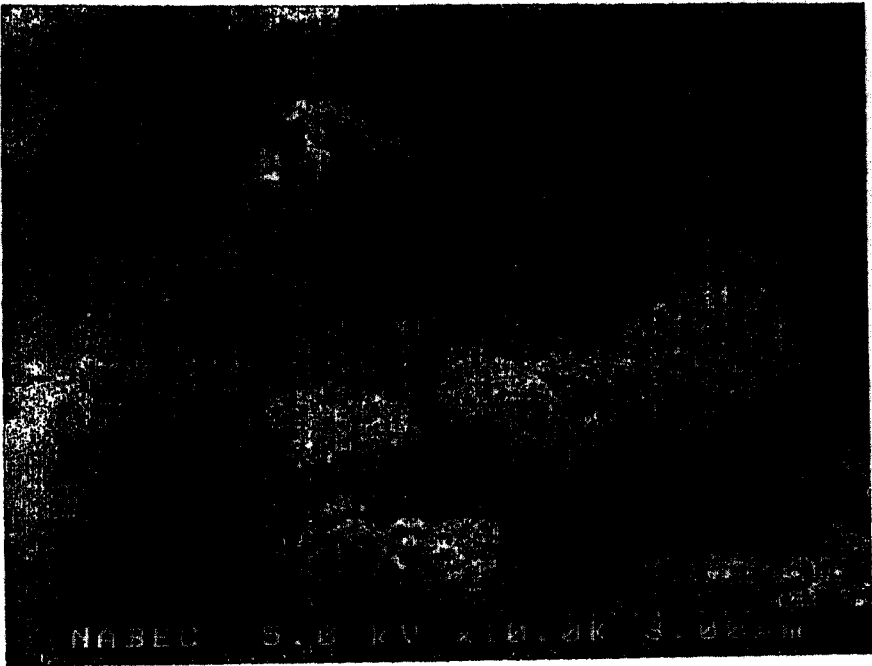


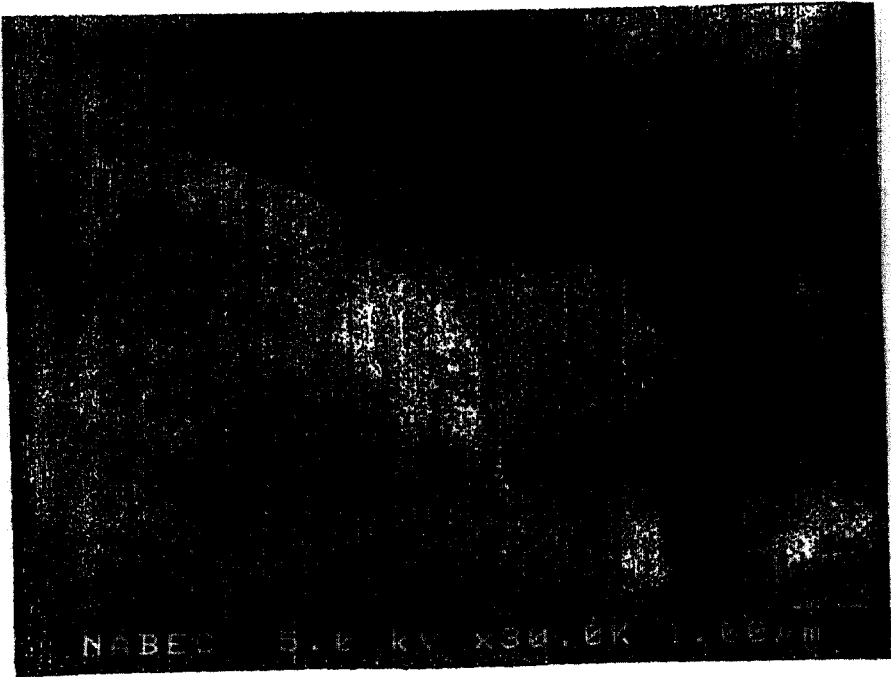
图 6

(a)



X10K

(b)



X30K



7

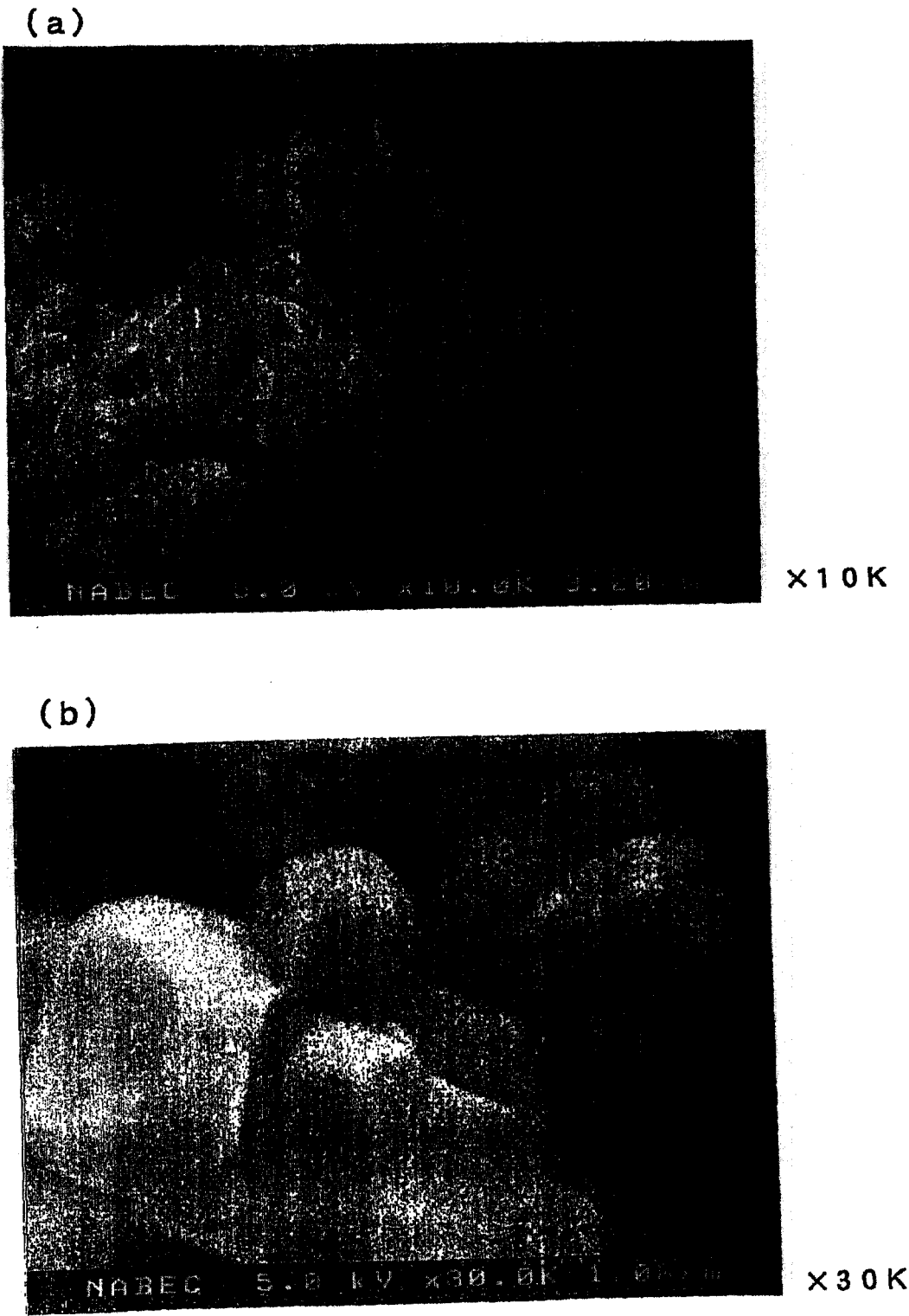


图 8

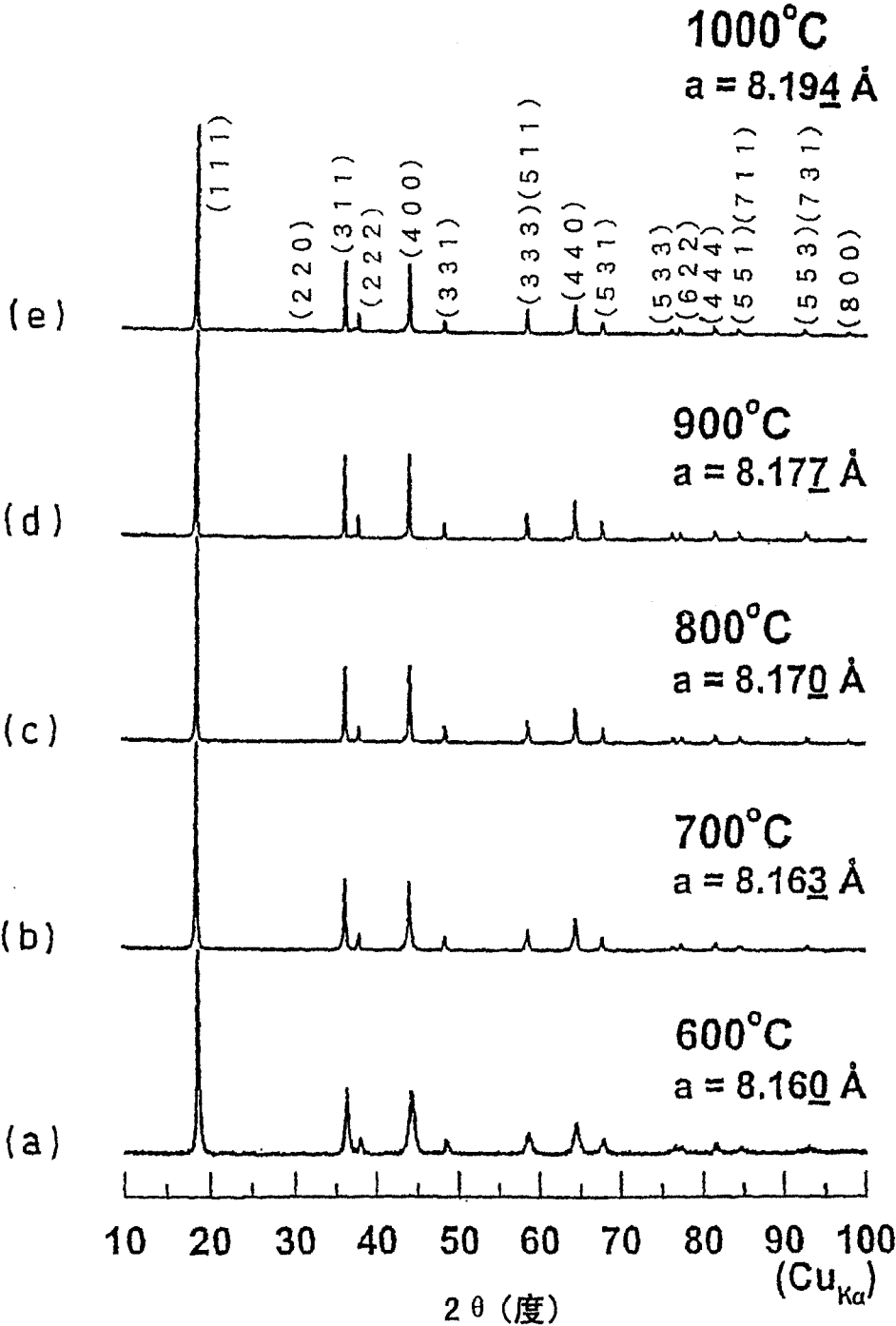


图 9

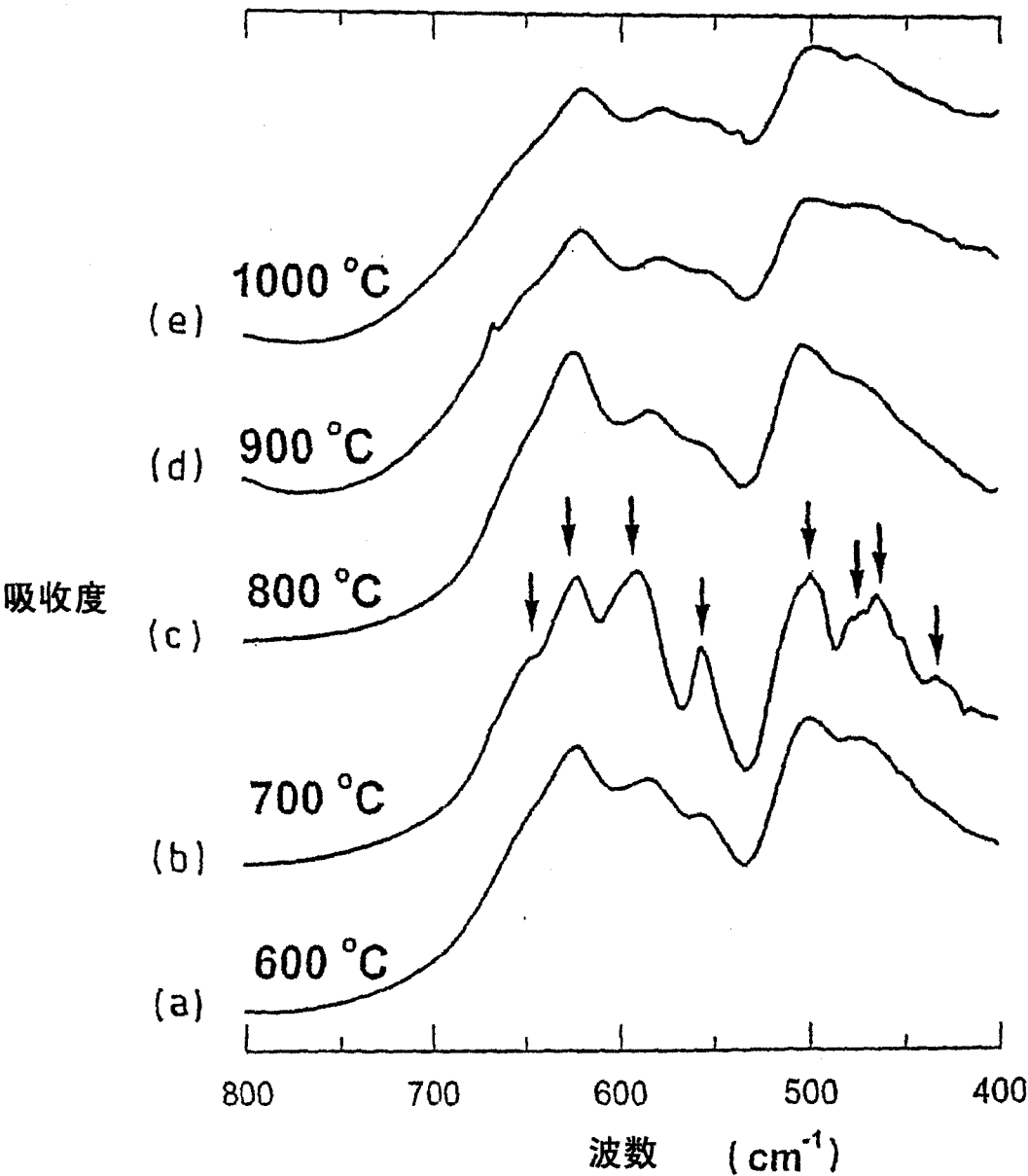


图 10

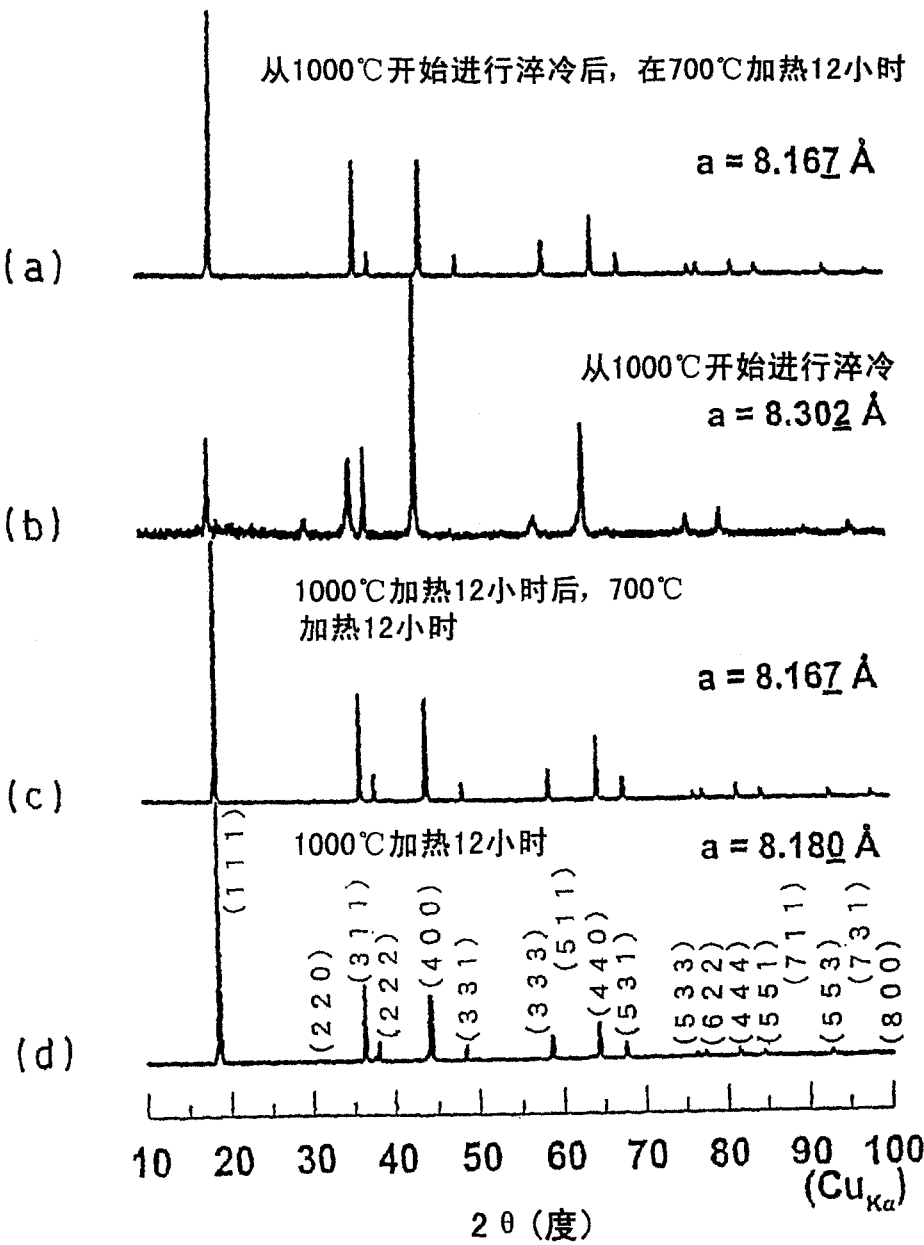


图 11

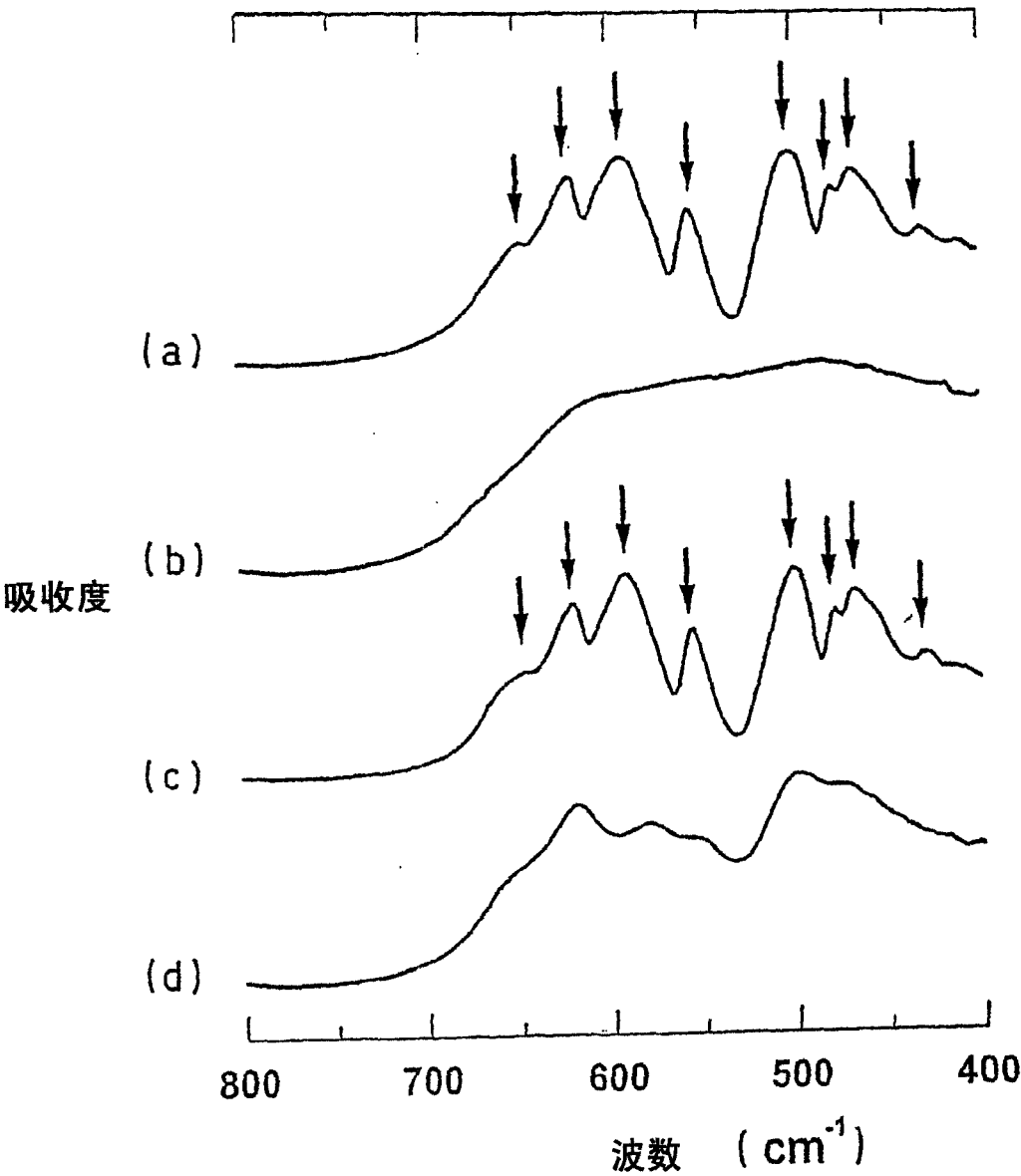


图 12

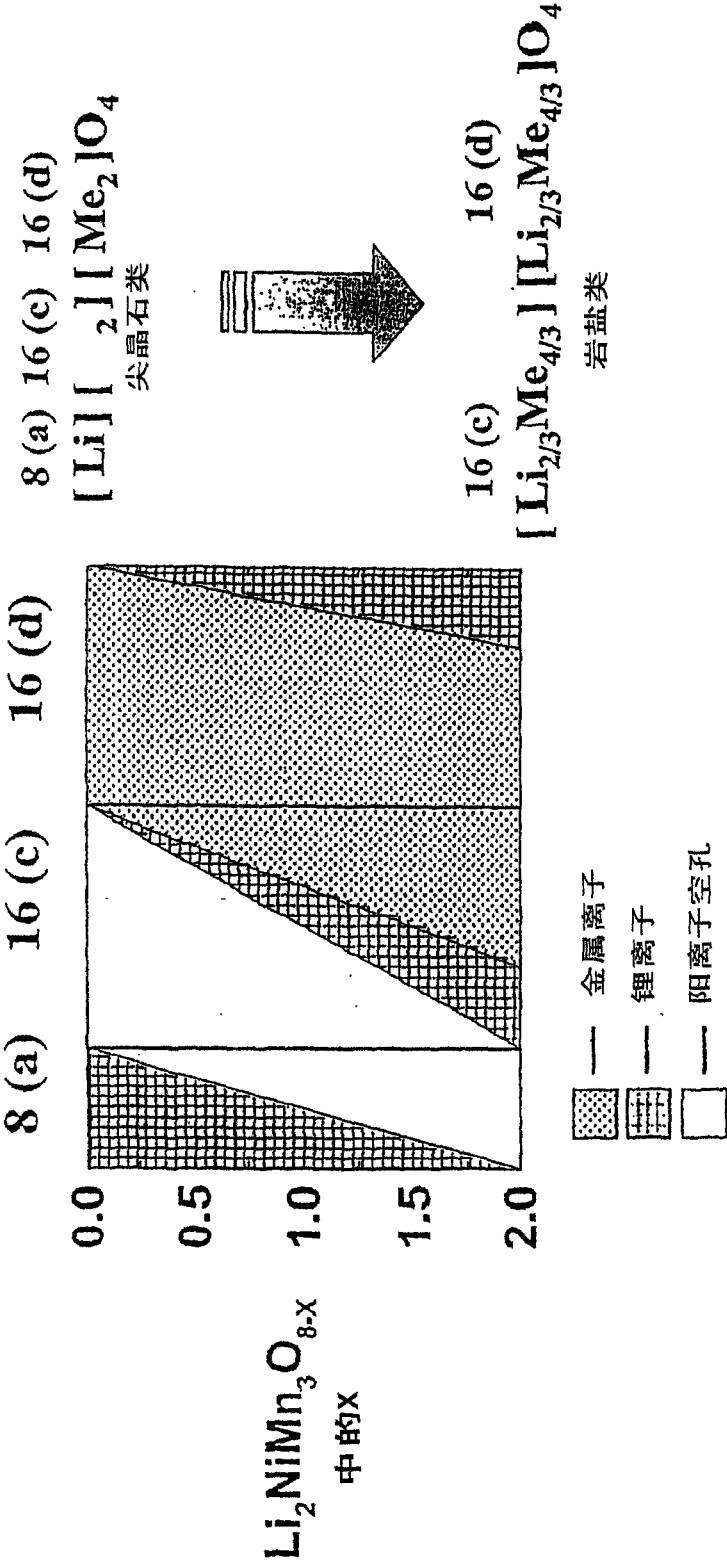


图 13

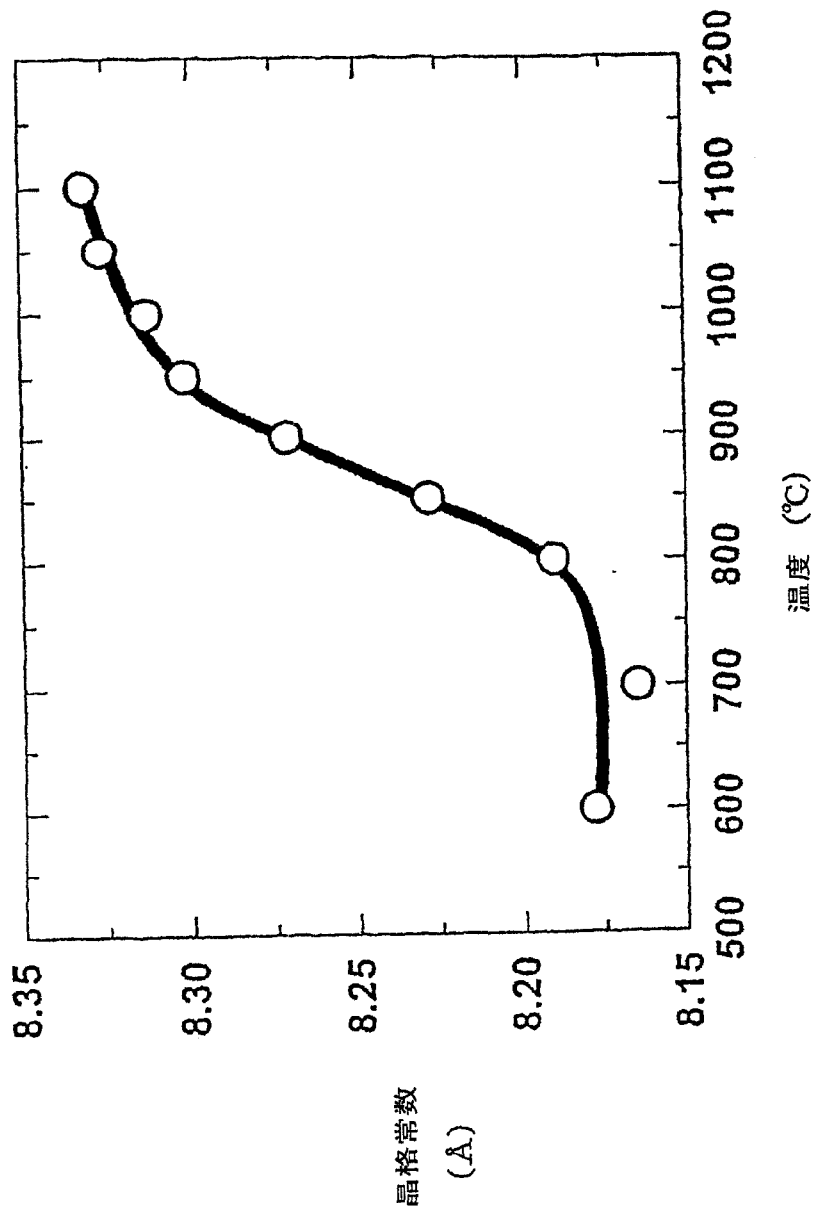


图 14

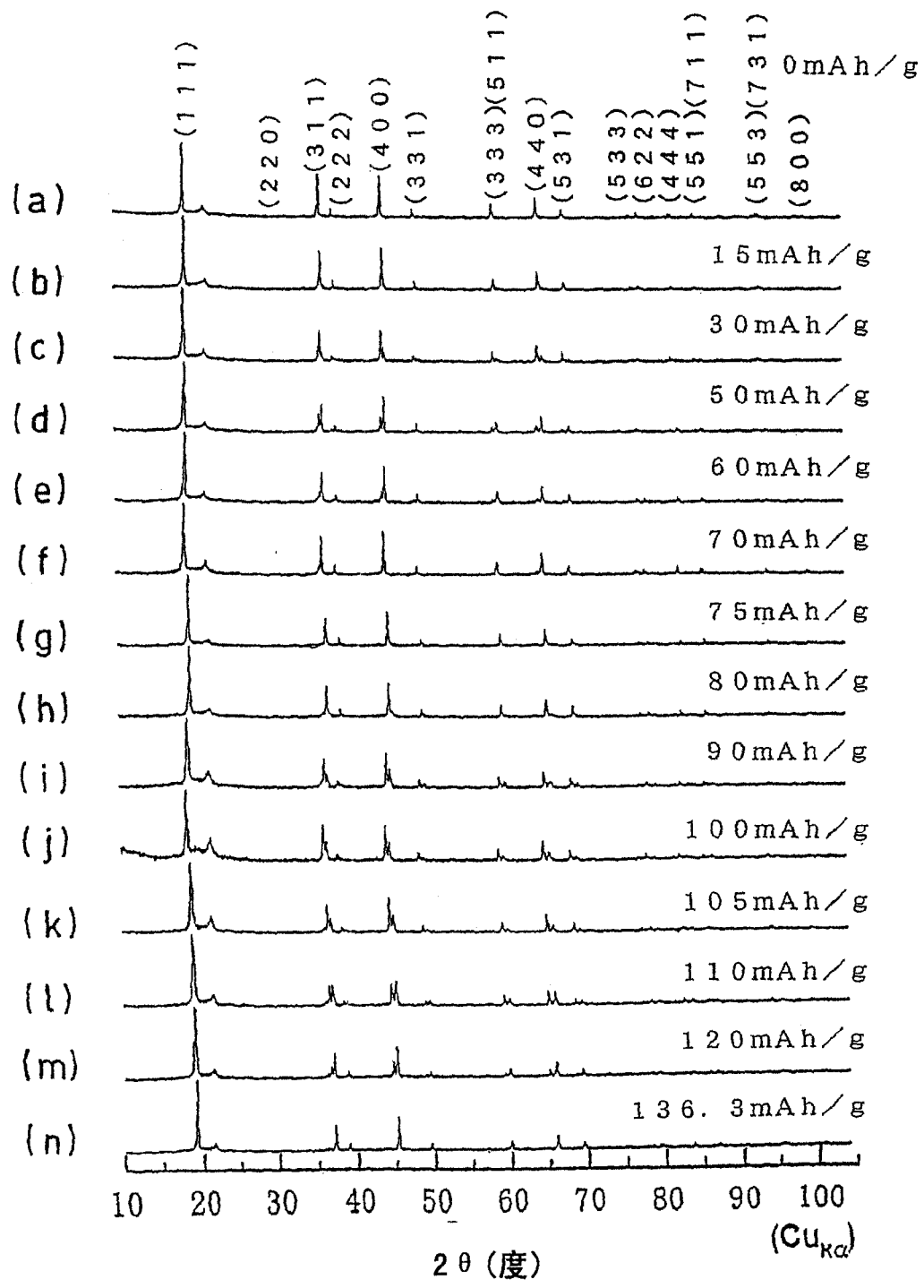


图 15

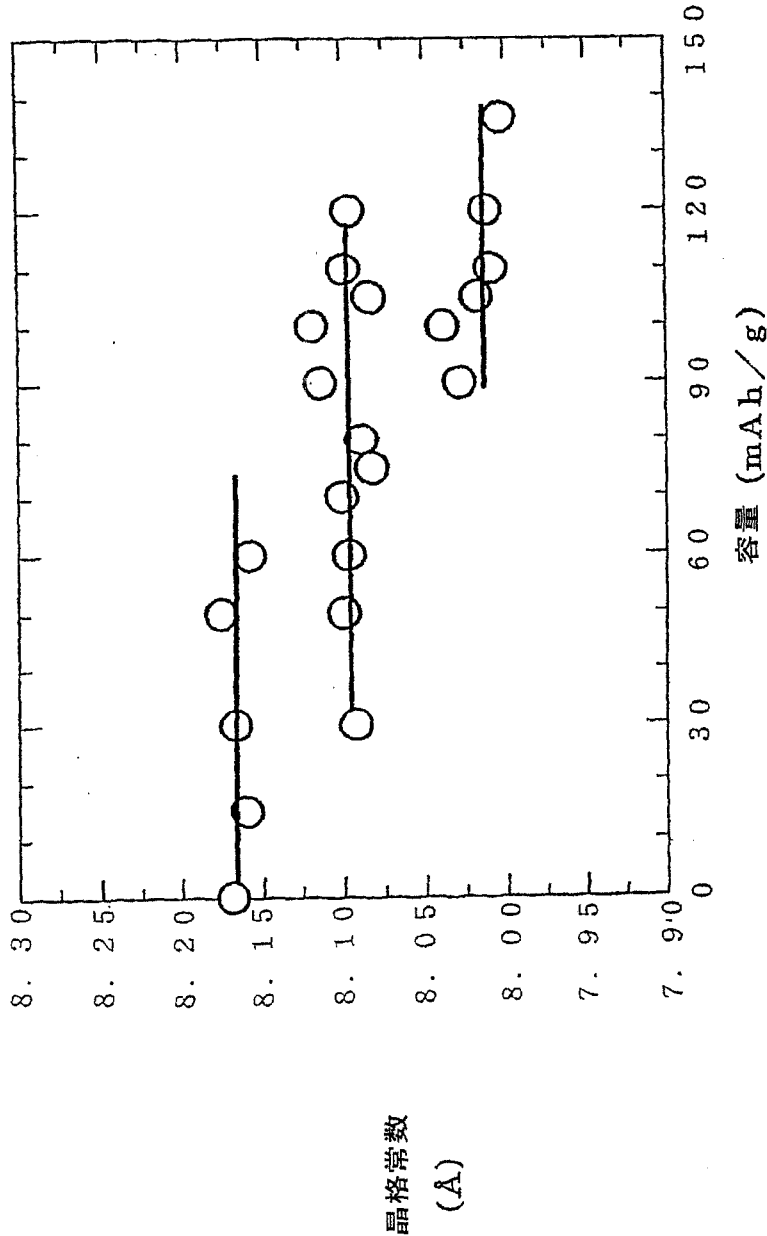
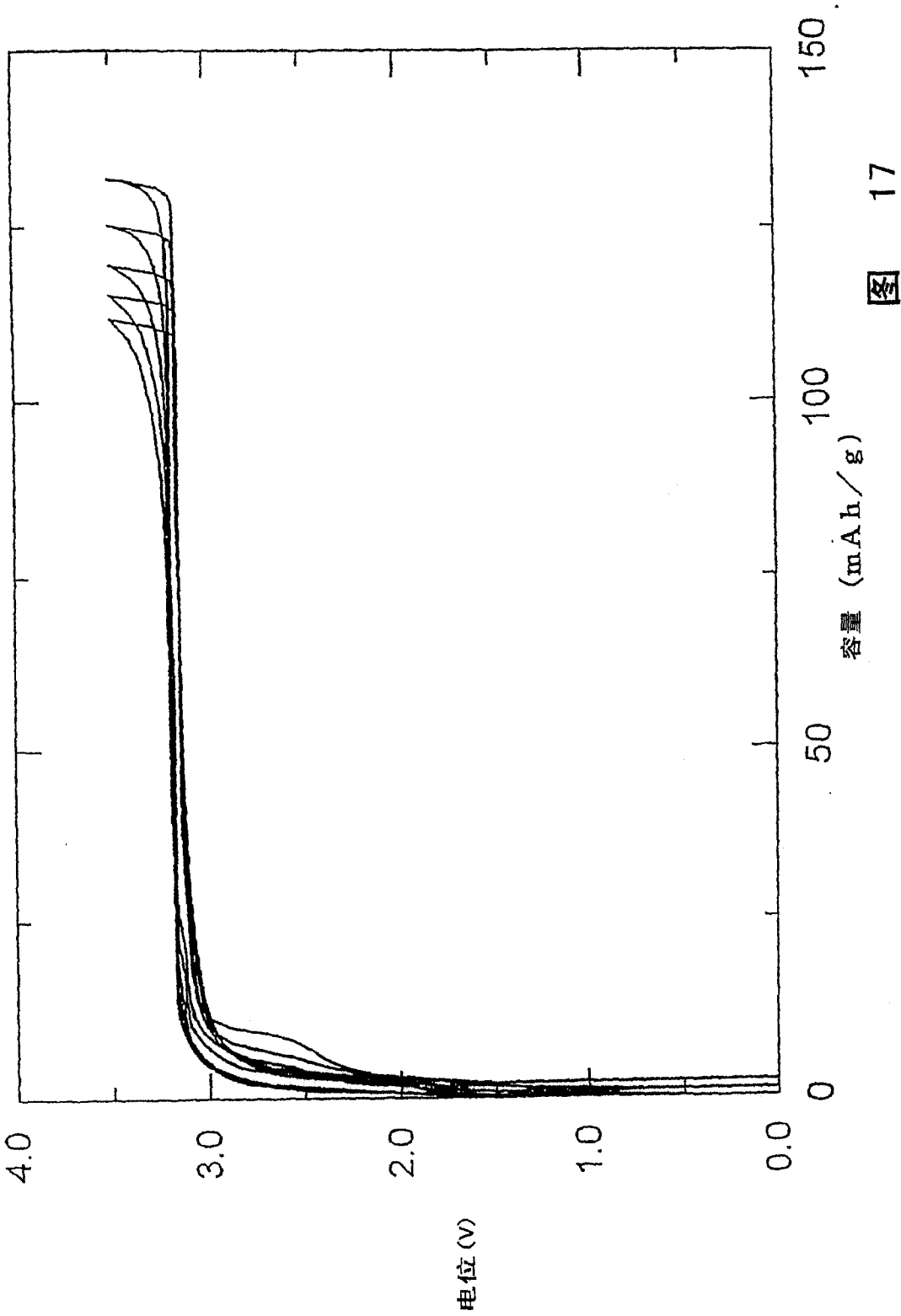


图 16



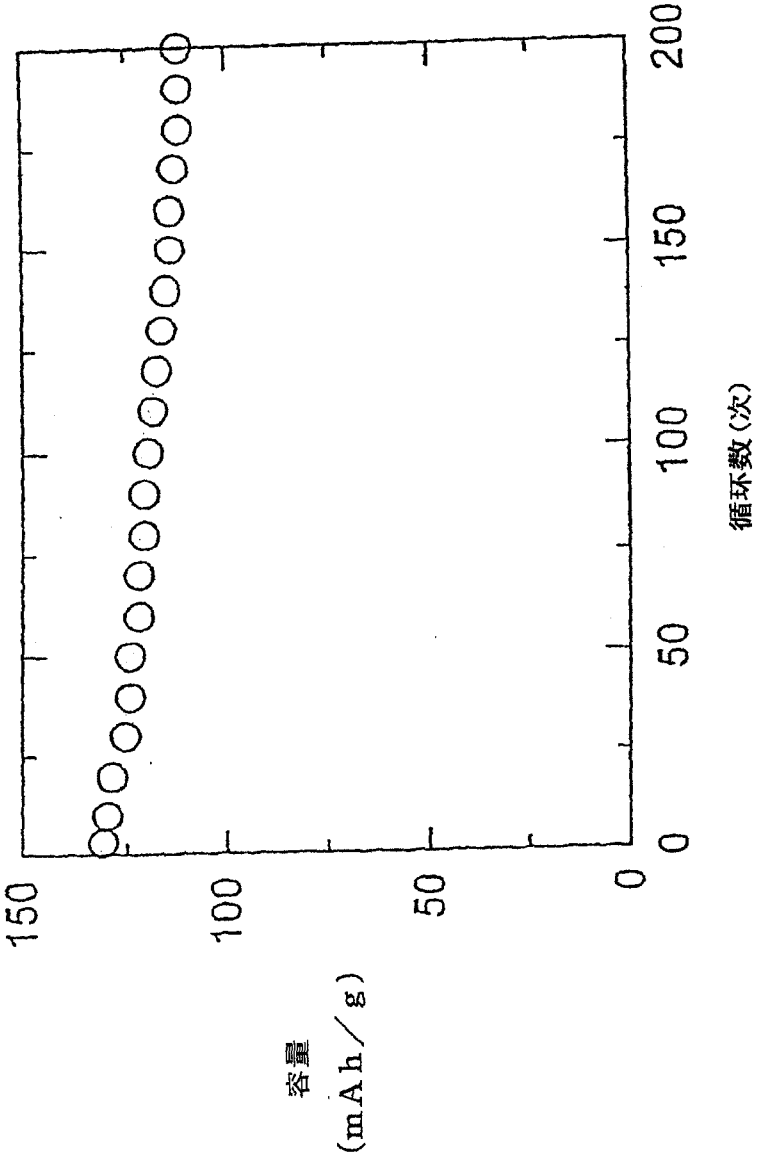
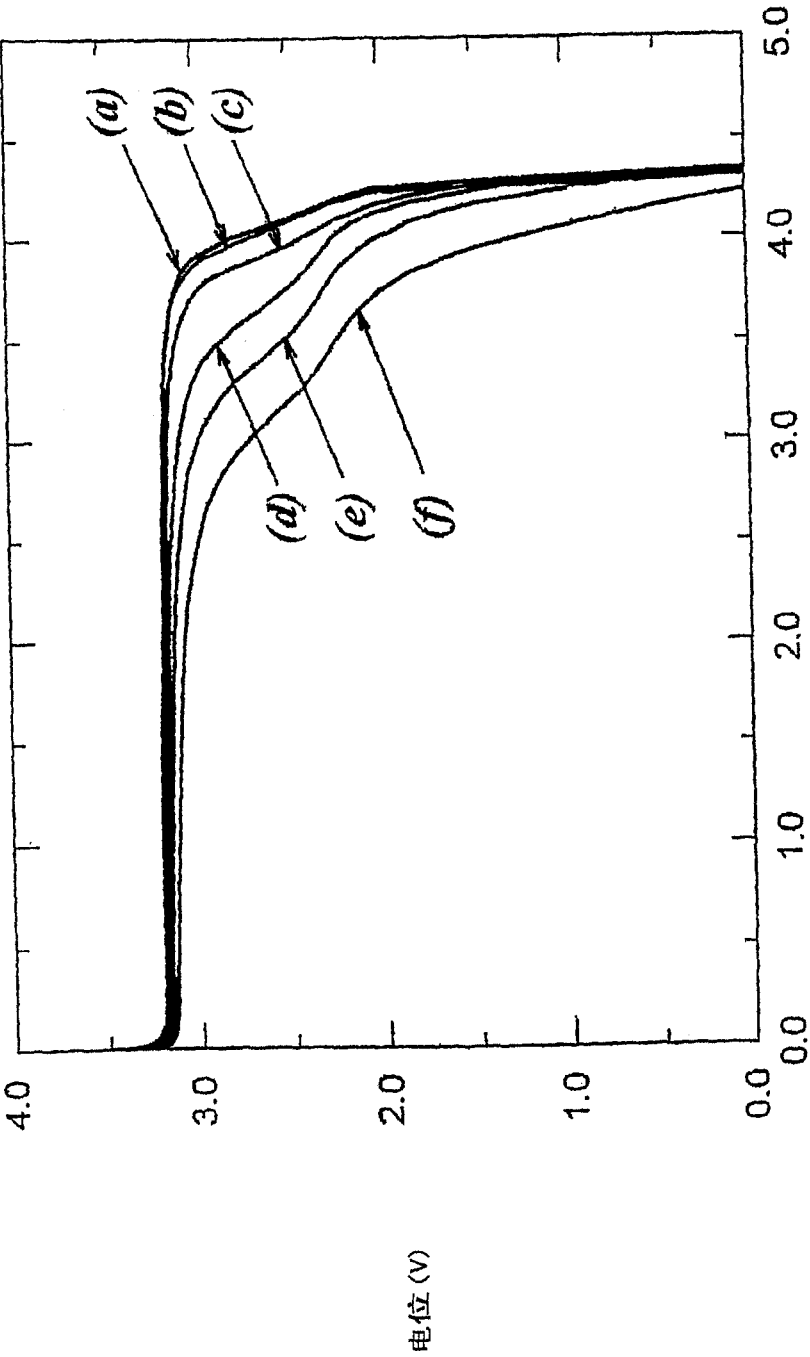
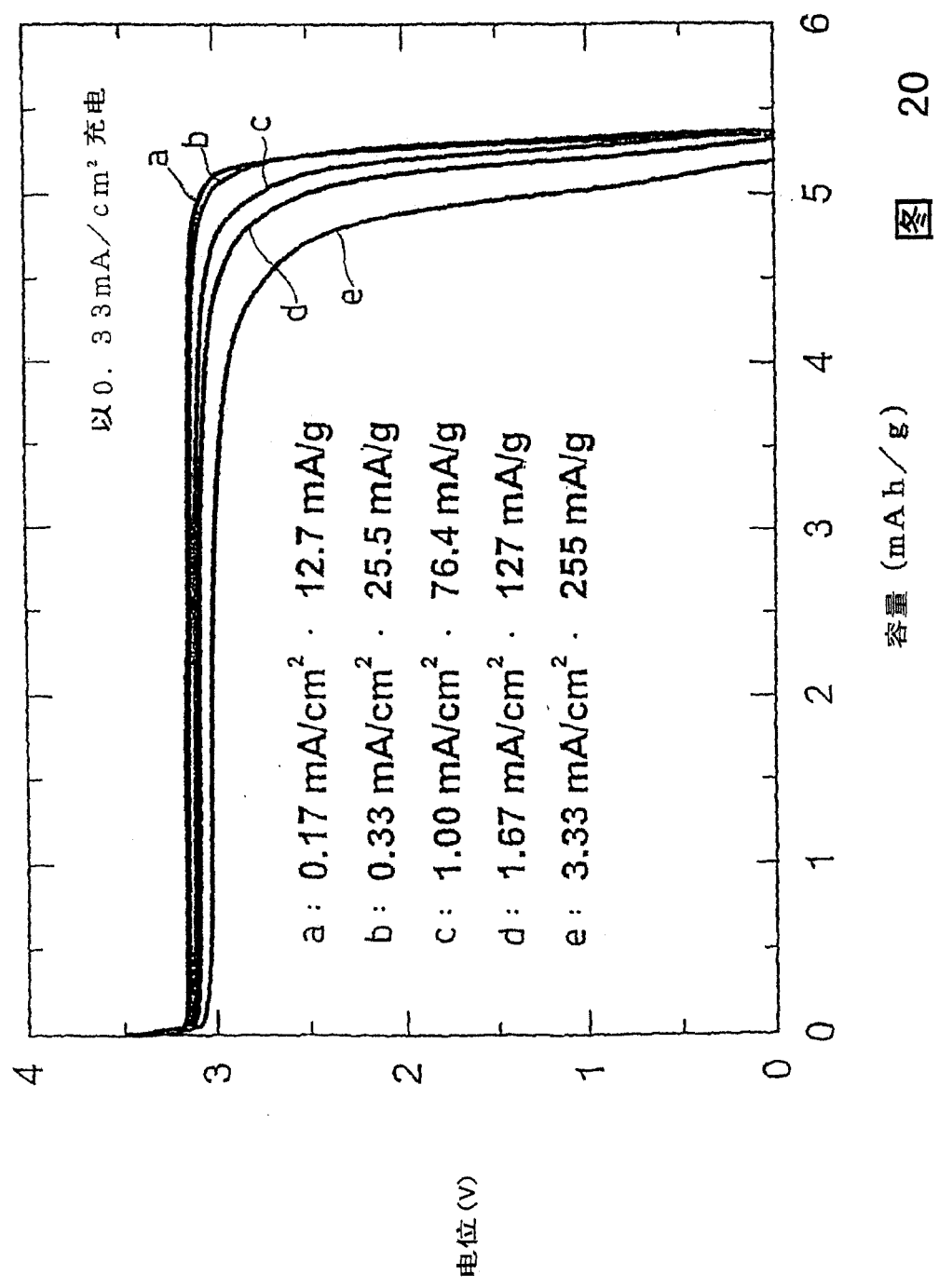


图 18



容量 (mAh/g)

图 19



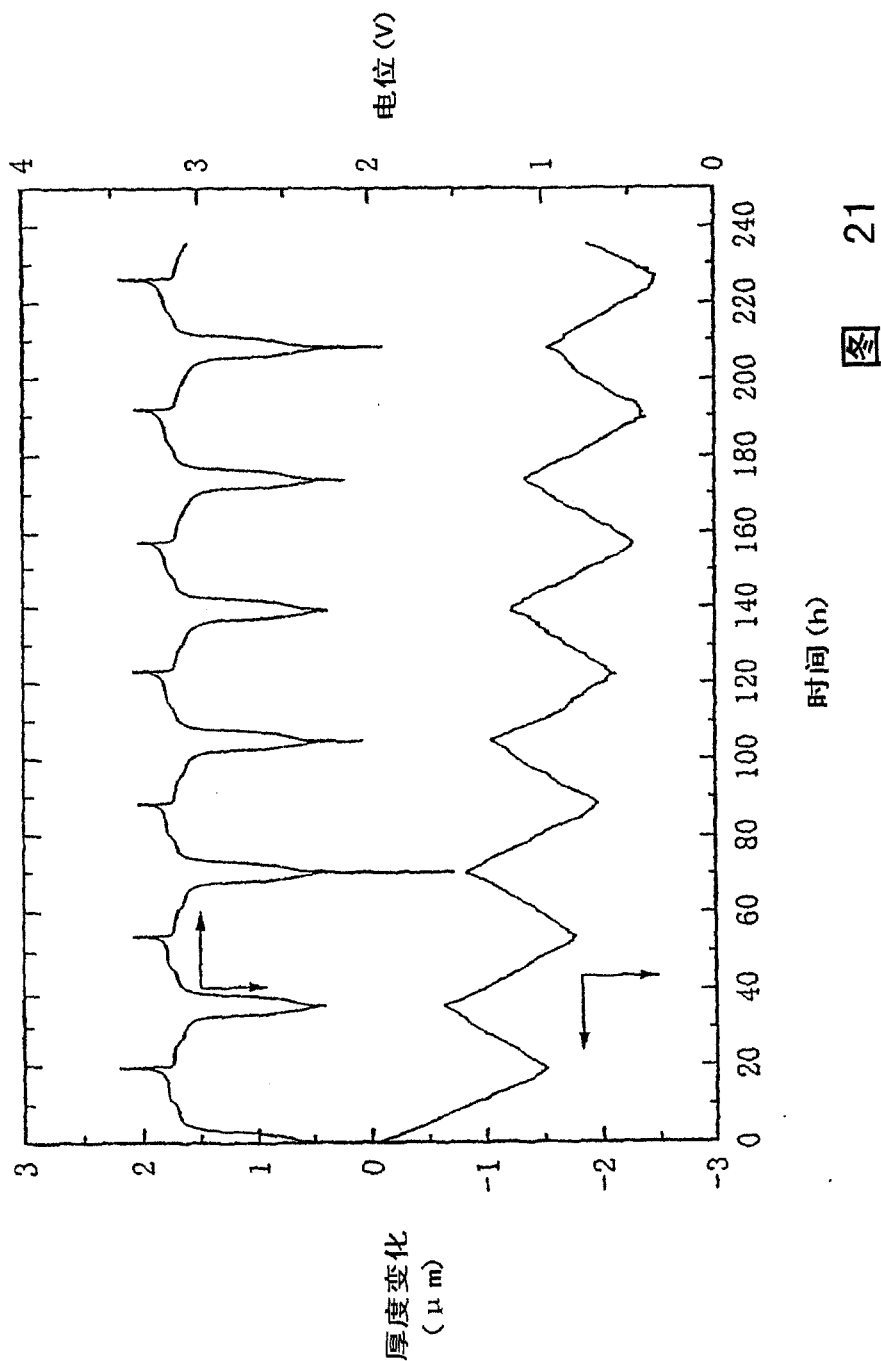


图 21

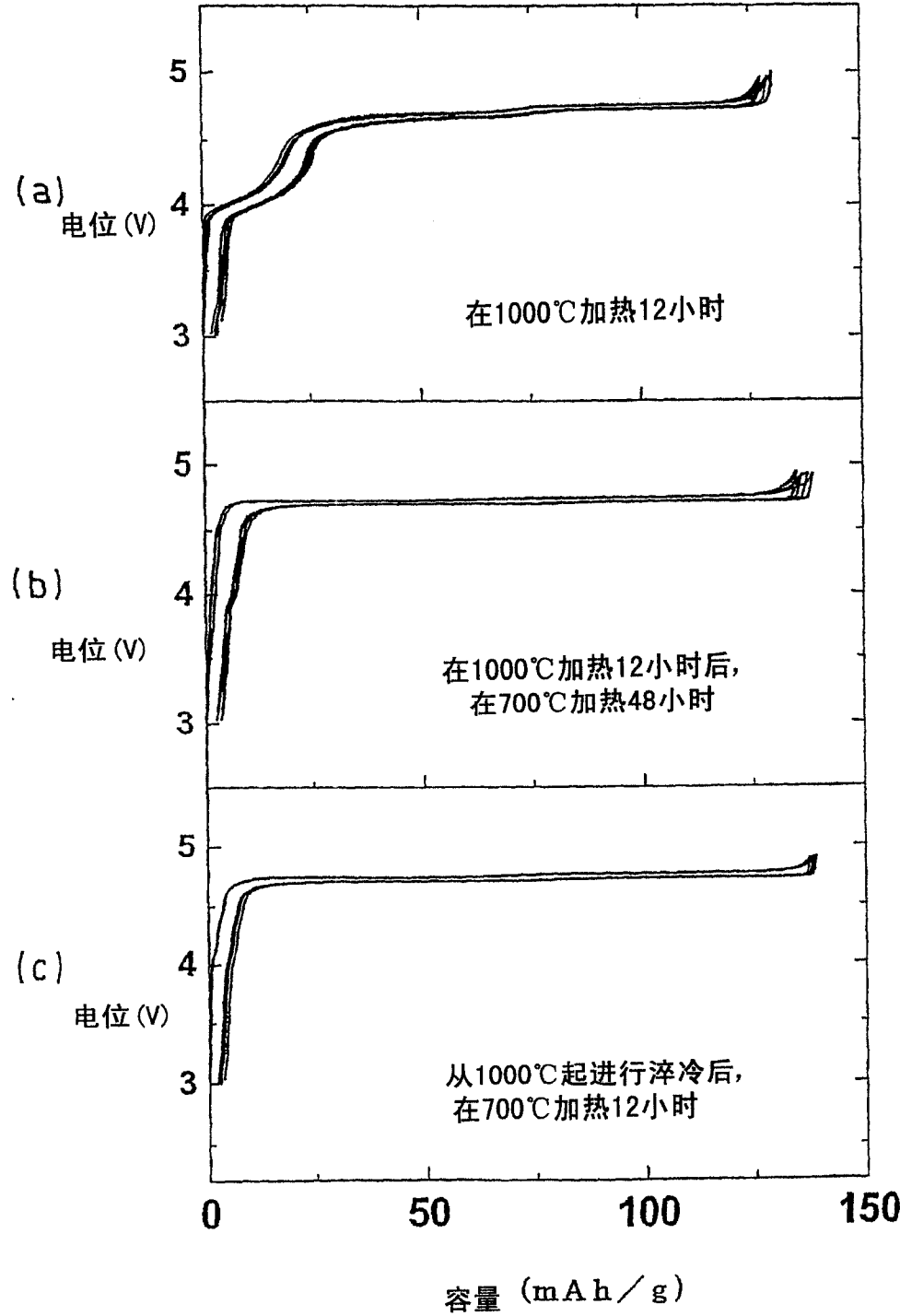


图 22

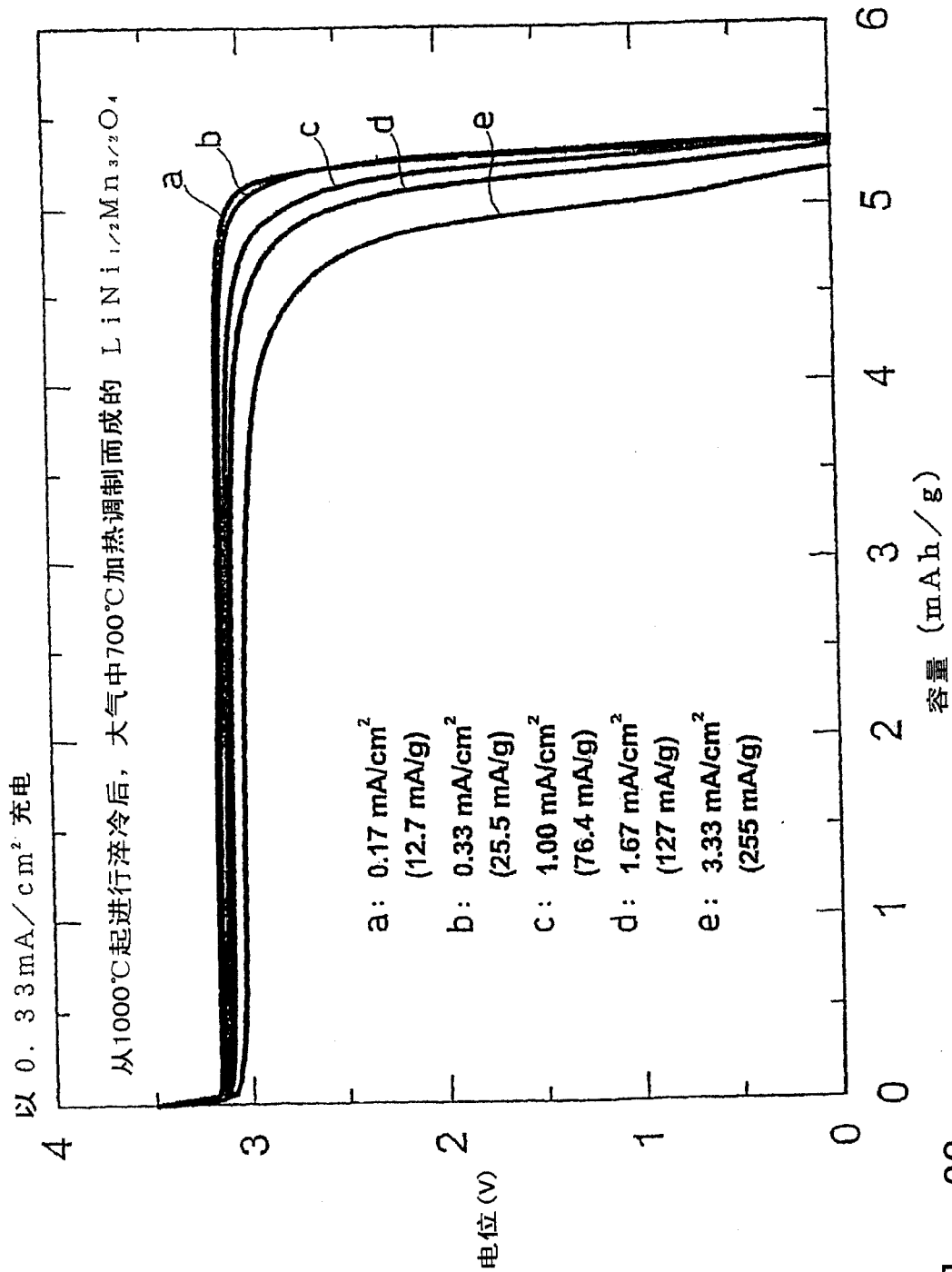


图 23

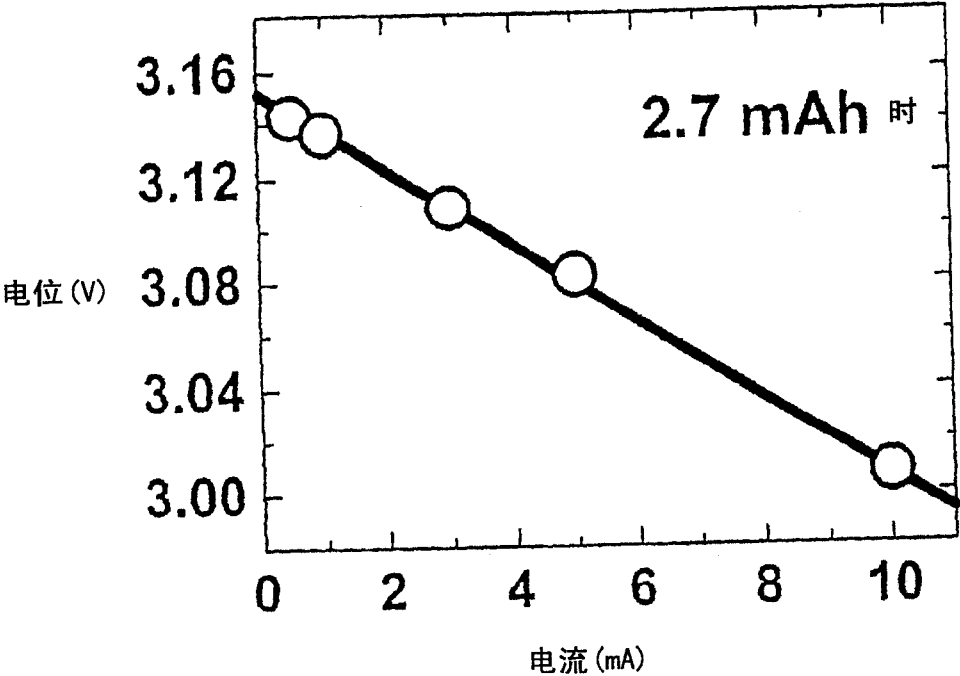


图 24

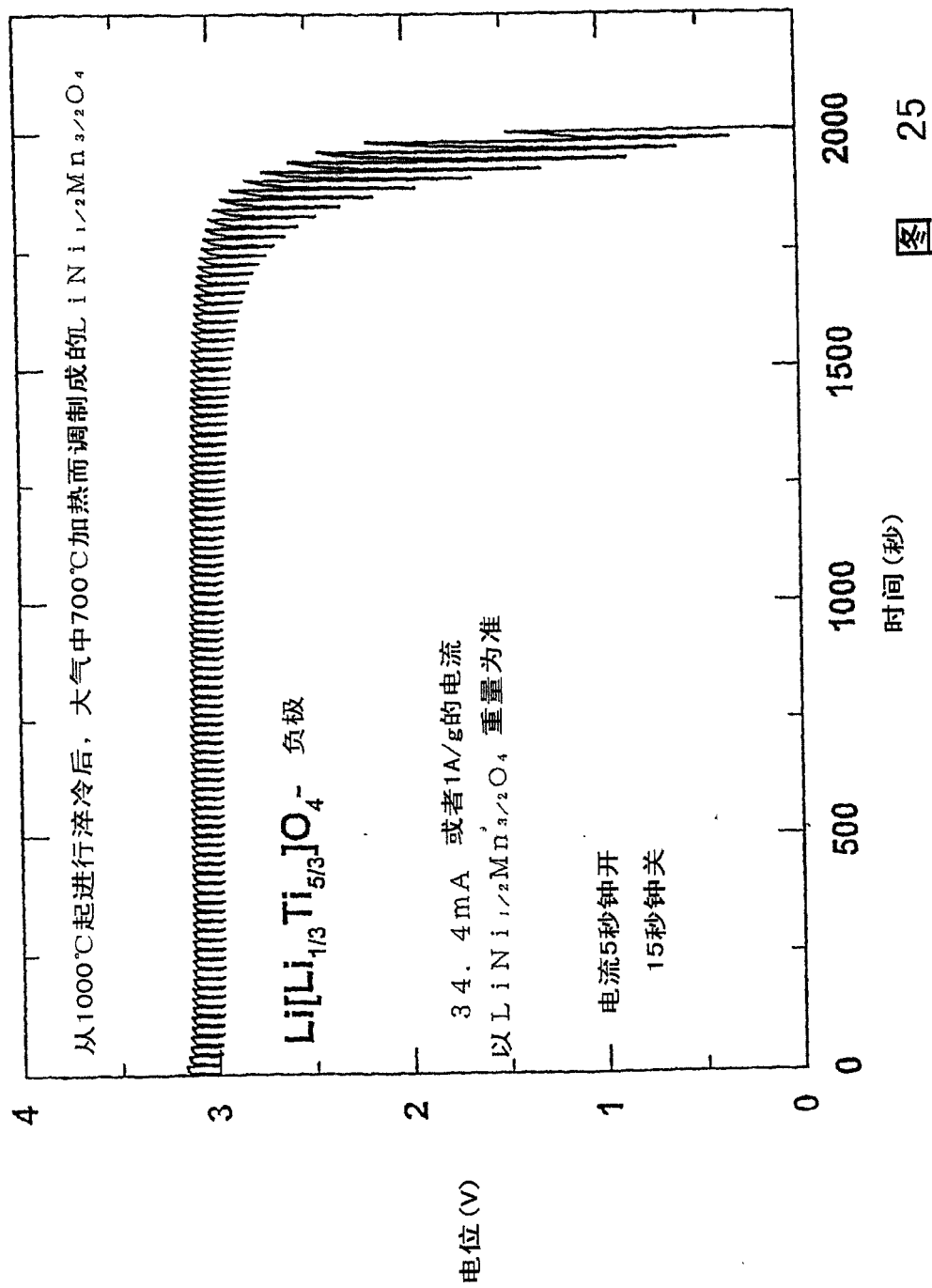


图 25

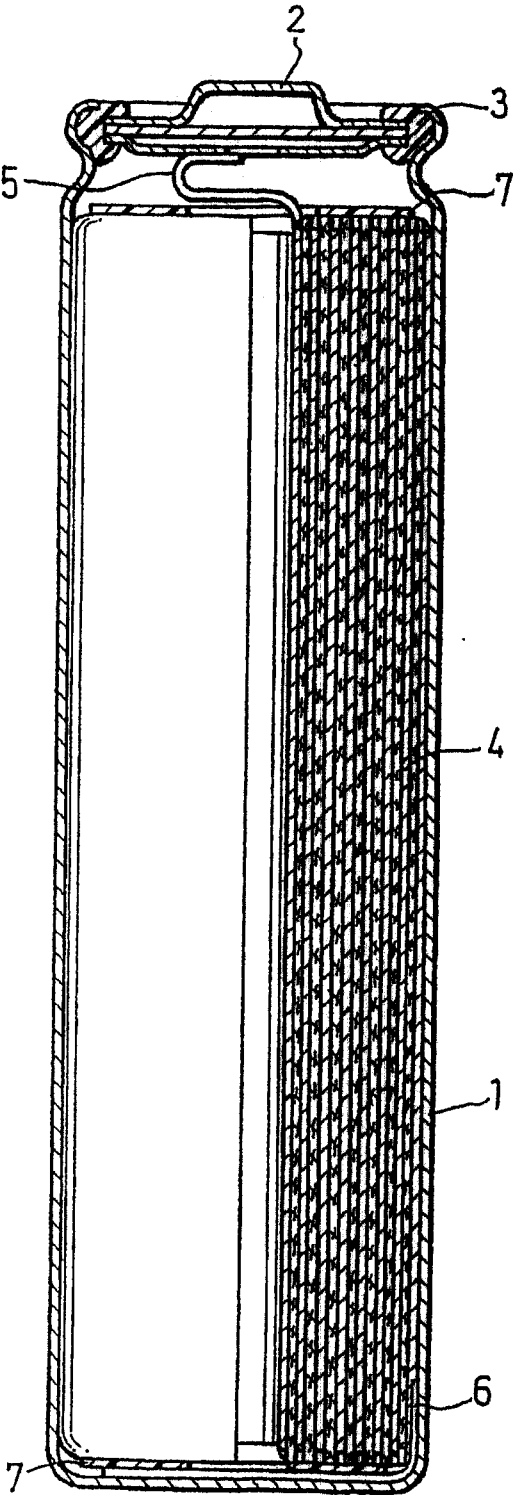


图 26