



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102142576 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 24

(21) 申请号 201010566528. 7

(22) 申请日 2010. 11. 26

(30) 优先权数据

2010-016697 2010. 01. 28 JP

(73) 专利权人 三洋电机株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 高桥健太郎

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 刘建

(56) 对比文件

JP 特开平 9-199112 A, 1997. 07. 31, 说明书第 0011-0050 段.

CN 1322026 A, 2001. 11. 14, 说明书摘要、说明书第 13 页实施例 3, 说明书第 18 页第 2 段.

CN 101154753 A, 2008. 04. 02, 说明书第 2 页第 3 段至第 3 页第 1 段.

CN 101399332 A, 2009. 04. 01, 说明书摘要.

审查员 焦永涵

(51) Int. Cl.

H01M 10/05 (2010. 01)

H01M 4/62 (2006. 01)

H01M 10/0567 (2010. 01)

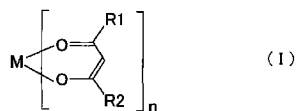
权利要求书 2 页 说明书 14 页

(54) 发明名称

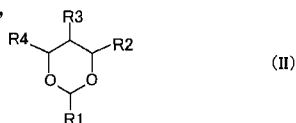
非水系二次电池

(57) 摘要

本发明提供一种非水二次电池, 其中, 使用含有 DOX 衍生物的非水电解质时, 高温循环特性良好, 且抑制了重复进行高温充放电循环后的自放电的增大。所述正极活性物质的平均粒径为 4.5 ~ 15.5 μm, 比表面积为 0.13 ~ 0.80m²/g, 所述正极合剂层含有相对于所述正极活性物质的质量为 0.003 质量% 以上 5 质量% 以下的硅烷偶联剂或下述通式 (I) 所示的偶联剂中的至少一种, 所述非水电解质含有相对于非水电解质总质量为 0.05 质量% 以上的下述通式 (II) 所示的 DOX 衍



生物,

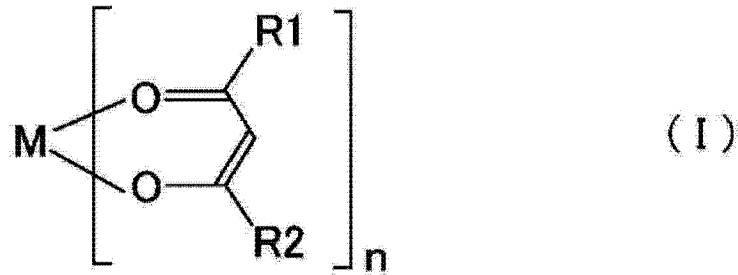


1. 一种非水系二次电池,其具有下述正极极板、负极极板、隔离件以及非水电解质,所述正极极板形成有以锂复合氧化物为正极活性物质的正极合剂层,其特征在于,

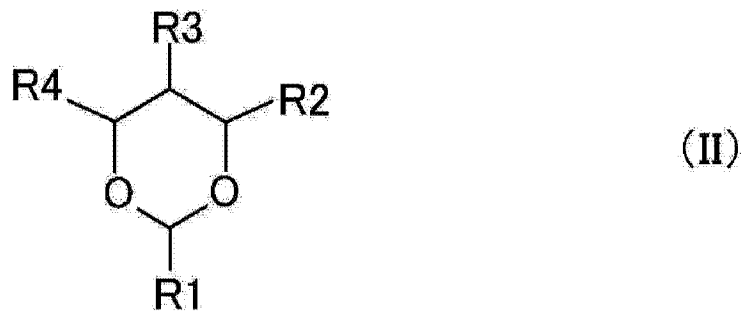
所述正极活性物质的平均粒径为 $4.5 \sim 15.5 \mu\text{m}$,比表面积为 $0.38 \sim 0.80\text{m}^2/\text{g}$,

所述正极合剂层含有相对于所述正极活性物质的质量为 0.003 质量%以上 5 质量%以下的下述通式 (I) 所示的偶联剂中的至少一种,

所述非水电解质含有相对于非水电解质总质量为 0.05 质量%以上 3.0 质量%以下的下述通式 (II) 所示的 DOX 衍生物,

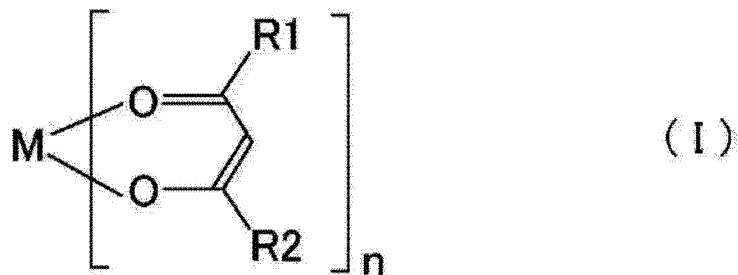


其中,M为选自 Al、Ti、Zr 中的 1 种,R1 以及 R2 为碳原子数为 1 ~ 18 的烷基或烷氧基,n 表示 1 ~ 4 的整数,



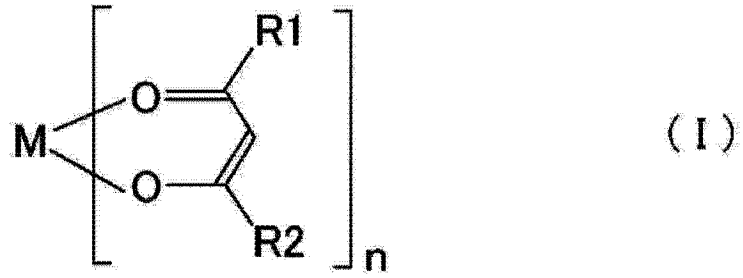
其中,R1 ~ R4 为氢原子、氟原子、羟基、碳数 1 ~ 4 的烷基或烷氧基、芳基、乙烯基或者烯丙基。

2. 根据权利要求 1 所述的非水系二次电池,其特征在于,所述正极合剂层含有下述通式 (I) 所示的偶联剂,所述 M 为 Al,



其中,R1 及 R2 是碳原子数为 1 ~ 18 的烷基或烷氧基,n 表示 1 ~ 4 的整数。

3. 根据权利要求 1 所述的非水系二次电池,其特征在于,所述正极合剂层含有下述通式 (I) 所示的偶联剂,所述 R1 及 R2 中的至少一方为烷氧基,



其中, M 为选自 Al、Ti、Zr 中的 1 种, R1 及 R2 是碳原子数为 1 ~ 18 的烷基或烷氧基, n 表示 1 ~ 4 的整数。

非水系二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及以锂复合氧化物为正极活性物质,且使用了含有 1,3-二噁烷衍生物(以下称为“DOX 衍生物。”)的非水电解质的非水系二次电池。更详细而言,本发明涉及在以锂复合氧化物为正极活性物质,且使用含有 DOX 衍生物的非水电解质时,具有良好的高温充放电循环特性(以下,称为“高温循环特性。”),且抑制了重复进行高温充放电循环后的自放电的增大的非水系二次电池。

背景技术

[0002] 作为现在的移动电话、便携型个人电脑、便携型音乐播放器等便携型电子设备的驱动电源,进而,还有作为混合动力汽车(HEV)或电动车(EV)用的电源,广泛利用以具有高能量密度、高容量的锂离子二次电池为代表的非水系二次电池。

[0003] 作为这些非水系二次电池的正极活性物质,单独使用一种或混合使用多种能够可逆地吸留、放出锂离子的以 LiMO_2 (其中, M 为 Co、Ni、Mn 中的至少 1 种) 所示的锂过渡金属复合氧化物、即 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ ($y = 0.01 \sim 0.99$)、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ ($x+y+z = 1$) 或 LiFePO_4 等的具有橄榄石结构的磷酸化合物。

[0004] 另外,作为非水系二次电池中使用的负极活性物质,广泛使用石墨、非晶质碳等碳质材料。其原因在于碳质材料具有与锂金属、锂合金相匹敌的放电电位,且没有枝状晶体成长,因此具有安全性高,进而初始效率优良、电位平坦性良好、密度也高的优良性质。

[0005] 另外,作为非水电解质的非水溶剂,可单独使用或混合两种以上使用碳酸酯(也称为“carbonate”)类、内酯类、醚类、酯类等,但其中较多使用的是介电常数大、非水电解质的离子传导率高的碳酸酯类。关于非水溶剂,下述专利文献 1 中公开:在含有碳酸乙二酯(EC)以及碳酸丙二酯(PC)这两者的混合溶剂中含有 DOX 衍生物时,可抑制非水电解质的氧化分解,由于该非水电解质在电化学方面是稳定的,因此可提高循环特性。

[0006] 另外,在下述专利文献 2 中例示为了提高非水系二次电池的高电压且充放电条件下的循环特性,在正极合剂中混合了铝系偶联剂的例子。另外,在下述专利文献 3 中,例示为了改善非水系二次电池的低温下的正极与电解液之间的润湿性并使低温下的输出特性良好,在正极合剂中分散了具有环氧基、氨基等的有机反应基,以及甲氧基、乙氧基等结合基的硅烷偶联剂的例子。

[0007] 另外,下述专利文献 4 中,例示为了提高非水系二次电池的重复进行间歇循环时的循环特性,用具有多个结合基的硅烷偶联剂处理正极活性物质的例子。另外,下述专利文献 5 中,例示为了提高非水系二次电池的循环特性,使在压缩正极合剂层时产生的正极活性物质的横断面附近存在硅烷偶联剂的例子。进而,在下述专利文献 6 中,例示为了在电极活性物质合剂的浆料中混合表面处理剂,表面处理电极活性物质的例子。

[0008] 【专利文献】

[0009] 【专利文献 1】日本特开 2008-084705 号公报

[0010] 【专利文献 2】日本特开平 09-199112 号公报

- [0011] 【专利文献 3】日本特开 2002-319405 号公报
 [0012] 【专利文献 4】日本特开 2007-242303 号公报
 [0013] 【专利文献 5】日本特开 2007-280830 号公报
 [0014] 【专利文献 6】日本特开 2007-305453 号公报

发明内容

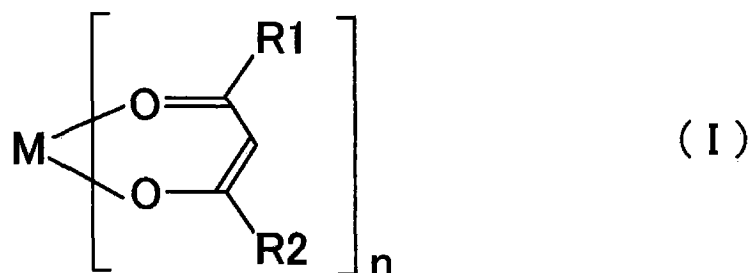
[0015] 根据上述专利文献 1 所公开的发明,由于在非水电解质中含有 DOX 衍生物,因此确认到循环特性得到了提高。但是,在使用在非水电解质中含有 DOX 衍生物的非水系二次电池时,存在高温下重复进行充放电循环后自放电增大的问题。

[0016] 另外,根据上述专利文献 2~6 说公开的发明,给出了在正极合剂中混合硅烷系或铝系偶联剂时,可以大体实现循环特性的提高和低温环境下输出特性的提高的启示。但是,上述专利文献 2~6 中,对于在正极合剂中混合硅烷系或铝系偶联剂时,在非水电解质中混合 DOX 衍生物时的作用效果没有任何启示。

[0017] 本发明者,对于在上述那样的非水电解质的非水溶剂中至少含有 DOX 衍生物时必须抑制重复进行高温充放电循环后的自放电的增大的情况进行了各种探讨,结果发现:在正极合剂中含有规定量的硅烷系或铝系偶联剂的同时,再在规定范围内维持包含锂复合氧化物的正极活性物质的平均粒径以及比表面积,可最终完成本发明。

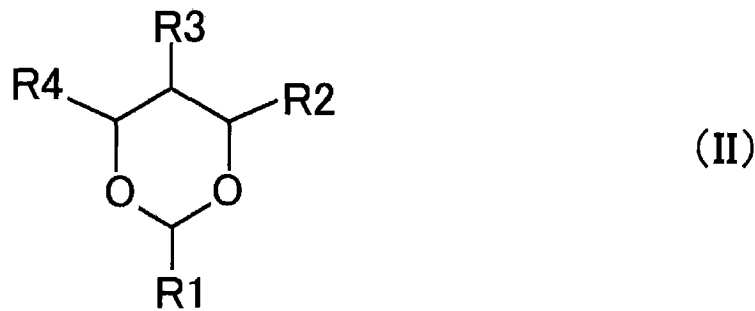
[0018] 即,本发明的目的在于提供一种以锂复合氧化物作为正极活性物质、且使用了含有 DOX 衍生物的非水电解质的非水系二次电池,其可抑制高温下重复进行充放电循环后的自放电的增大、并且高温循环特性优良。

[0019] 为了达成上述目的,本发明的非水系二次电池具有下述正极极板、负极极板、隔离件以及非水电解质,所述正极极板形成有以锂复合氧化物为正极活性物质的正极合剂层,其中,所述正极活性物质的平均粒径为 $4.5 \sim 15.5 \mu\text{m}$,比表面积为 $0.13 \sim 0.80\text{m}^2/\text{g}$,所述正极合剂层含有相对于所述正极活性物质的质量为 0.003 质量%以上 5 质量%以下的硅烷偶联剂或下述通式 (I) 所示的偶联剂中的至少一种,所述非水电解质含有相对于非水电解质总质量为 0.05 质量%以上 3.0 质量%以下的下述通式 (II) 所示的 1,3-二噁烷衍生物,
 [0020]



[0021] 其中,M为选自 Al、Ti、Zr 中的 1 种,R1 以及 R2 为碳原子数为 1~18 的烷基或烷氧基,n 表示 1~4 的整数,

[0022]



[0023] 其中, R1 ~ R4 为氢原子、氟原子、羟基、碳数 1 ~ 4 的烷基或烷氧基、芳基、乙烯基、或者烯丙基。

[0024] 在本发明的非水系二次电池中, 相对于非水电解质总质量, 含有 0.05 质量%以上 3.0 质量%以下的上述通式 (II) 所示的 DOX 衍生物。若采用上述构成, 则可抑制非水电解质的分解, 由于该非水电解质在电化学方面稳定, 因此高温循环特性可得到提高, 进而, 可抑制高温下重复进行充放电循环后的自放电的增大。若非水电解质中的 DOX 衍生物的含量相对于非水电解质的总质量不足 0.05 质量%, 则体现不出 DOX 衍生物添加的效果。若非水电解质中的 DOX 衍生物的含量相对于非水电解质的总质量超过 3.0 质量%, 则高温循环特性开始下降, 优选不超过 3.0 质量%。

[0025] 认为上述 DOX 衍生物的特性是基于以下的原因而产生的。即, 由于 DOX 衍生物具有氧化电位低、在正极表面形成稳定的表面被膜的作用, 所以非水电解质的氧化分解得到了抑制, 有效地发挥了维持循环特性的效果。但是, 在非水电解质中添加了 DOX 衍生物的非水系二次电池中, 可能是在形成氧化被膜时产生副产物的原因, 过渡金属从正极活性物质中的溶出量变多。温度越高越能促进该过渡金属的溶出。虽然溶出的过渡金属有时也进一步析出于负极表面, 但由于 DOX 衍生物容易在该负极表面所析出的过渡金属的表面形成稳定的保护膜, 因此, 在高温下重复进行充放电循环后, 容易形成微小的短路通路, 进行自放电。

[0026] 予以说明, 作为 DOX 衍生物, 可以举出例如 1-3-二噁烷、2-甲基-1,3-二噁烷、4-甲基-1,3-二噁烷、2,4-二甲基-1,3-二噁烷、4,4-二甲基-1,3-二噁烷、4-苯基-1,3-二噁烷、2,2-二甲基-5-羟基-1,3-二噁烷、4,4,6-三甲基-2-乙烯基-1,3-二噁烷、5-芳基-1,3-二噁烷、5-乙氧基-1,3-二噁烷等。这些 DOX 衍生物也可混合 2 种以上使用。

[0027] 另外, 在本发明的非水系二次电池中, 正极合剂层必须含有由硅烷偶联剂或上述通式 (I) 所示的偶联剂中的至少一种构成的偶联剂。正极合剂层不含有上述偶联剂时, 或含有其它种类的偶联剂时, 即使全部满足本发明的其它上述条件, 自放电特性以及高温循环特性也都下降。

[0028] 另外, 本发明的非水系二次电池中, 正极合剂层必须相对于正极活性物质的质量含有 0.003 质量%以上 5 质量%以下的由硅烷偶联剂或上述通式 (I) 所示的偶联剂中的至少一种构成的偶联剂。若这些偶联剂的含量相对于正极活性物质的质量不足 0.003 质量%, 则即使全部满足本发明的其它上述条件, 也一点体现不出偶联剂添加的效果。这些偶联剂的含量相对于正极活性物质的质量若超过 5 质量%, 则即使全部满足本发明的其它上述条件, 初始容量也会变小。

[0029] 在上述正极合剂层中混入偶联剂的效果推定为是基于下述理由而实现的。即, 若将偶联剂预先添加到正极合剂中, 则推测偶联剂与 DOX 衍生物的氧化分解化合物会相互作

用,结果会促进在正极表面形成强固的被膜,从而抑制过渡金属从正极活性物质溶出,难以引起高温充放电循环后的自放电。另一方面,若正极合剂中的偶联剂的含量过多,则推测在正极表面形成的被膜过度强固,正极电阻变大,并且由于偶联剂不是与电极反应直接相关的成分因而每单位面积的正极活性物质含量减少,从而导致了初始容量的降低。

[0030] 另外,本发明的非水系二次电池中,正极活性物质的平均粒径必须为 $4.5 \sim 15.5 \mu\text{m}$,比表面积必须为 $0.13 \sim 0.80\text{m}^2/\text{g}$ 。若正极活性物质的平均粒径不足 $4.5 \mu\text{m}$,则即使全部满足本发明的其它上述条件,自放电特性和高温循环特性也都会下降。另外,若正极活性物质的平均粒径超过 $15.5 \mu\text{m}$,则即使全部满足本发明的其它上述条件,虽然自放电特性也良好,但高温循环特性开始下降。

[0031] 另外,在本发明的非水系二次电池中,若正极活性物质的比表面积不足 $0.13\text{m}^2/\text{g}$,则即使全部满足本发明的其它上述条件,虽然自放电特性良好但高温循环特性会降低。另外,若正极活性物质的比表面积超过 $0.80\text{m}^2/\text{g}$,则即使全部满足本发明的其它上述条件,自放电特性和高温循环特性也均会下降。

[0032] 推定限定上述正极活性物质的平均粒径以及比表面积的效果是基于以下的理由而产生的。即,在正极活性物质的平均粒径过小时或比表面积过大时,由于与正极活性物质表面的反应相关的部分的面积增大,所以 DOX 衍生物的氧化分解化合物过量产生,结果是 DOX 衍生物的氧化分解化合物与偶联剂之间的反应不能充分进行。相反,若正极活性物质的平均粒径过大时或比表面积过小时,所形成的正极表面被膜的电阻变大,因此高温循环特性下降。

[0033] 予以说明,作为本发明的非水系二次电池中使用的正极活性物质,优选 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($0 < x, y, z < 1, x+y+z = 1$) 等锂复合氧化物。

[0034] 另外,作为本发明的非水系二次电池中可使用的负极活性物质,可以举出石墨、难石墨化性碳以及易石墨化性碳等碳原料、 LiTiO_2 以及 TiO_2 等钛氧化物、硅以及锡等半金属元素或 Sn-Co 合金等。

[0035] 另外,本发明的非水系二次电池中,作为可与上述通式 (II) 所示的 DOX 衍生物混合使用的其它的非水溶剂,可以例示碳酸乙二酯 (EC)、碳酸丙二酯 (PC)、碳酸丁二酯 (BC) 等环状碳酸酯,氟化的环状碳酸酯、 γ -丁基内酯 (BL)、 γ -戊内酯 (VL) 等环状羧酸酯、二甲基碳酸酯 (DMC)、乙基甲基碳酸酯 (EMC)、二乙基碳酸酯 (DEC)、甲基丙基碳酸酯 (MPC)、二丁基碳酸酯 (DNBC) 等链状碳酸酯,氟化的链状碳酸酯、特戊酸甲酯、特戊酸乙酯、甲基异丁酸酯、甲基丙酸酯等链状羧酸酯, N、N' - 二甲基 - 甲酰胺、N- 甲基噁唑烷酮等酰胺化合物,环丁砜等硫化物,四氟硼酸 1- 乙基 -3- 甲基咪唑鎓等常温溶融盐等。它们优选混合使用 2 种以上。其中,特别优选 EC、PC 等链状碳酸酯、氟化的环状碳酸酯、链状碳酸酯、氟化的链状碳酸酯、三级羧酸酯。

[0036] 另外,作为本发明的非水系二次电池中使用的隔离件,可以选择由聚丙烯或聚乙烯等聚烯烃材料形成的微多孔膜构成的隔离件。为了确保隔离件的阻断响应性,也可混合熔点低的树脂,进而为了获得耐热性,可采用与高熔点树脂的层叠体或载持了无机粒子的树脂。

[0037] 予以说明,本发明的非水系二次电池中使用的非水电解质中,作为电极的稳定化

用化合物,也可进一步添加碳酸亚乙酯(VC)、乙烯基乙基碳酸酯(VEC)、琥珀酸酐(SUCAH)、马来酸酐(MAAH)、乙醇酸酐、亚硫酸乙烯酯(ES)、二乙烯砜(VS)、乙酸乙烯酯(VA)、癸酸乙酯(VP)、儿茶酚碳酸酯、联苯基(BP)等。这些化合物可适当混合使用2种以上。

[0038] 另外,作为在本发明的非水系二次电池中使用的非水溶剂中溶解的电解质盐,可以使用在非水系二次电池中通常作为电解质盐而使用的锂盐。作为此类锂盐,可以例示 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ 等以及它们的混合物。其中,特别优选 LiPF_6 (六氟磷酸锂)。电解质盐在所述非水溶剂中的溶解量优选为 $0.5 \sim 2.0\text{mol/L}$ 。

[0039] 进而,在本发明的非水系二次电池中,非水电解质不仅可以是液状,还可以是凝胶状。

[0040] 另外,作为可在本发明的非水系二次电池中采用的硅烷偶联剂,可使用分子内至少具有一个有机官能基和多个结合基的硅烷偶联剂。有机官能基只要具有各种烃骨架即可。作为该有机官能基,可以举出例如烷基、巯基丙基、三氟丙基等。另外,作为结合基,可以举出水解性的烷氧基等。

[0041] 另外,作为具有上述通式(I)的结构的偶联剂的M,可采用选自Al、Ti、Zr中的1种,但M特别优选采用Al。若M采用Al,则可廉价地合成,且比M采用Ti或Zr的情况更能得到良好的结果。

[0042] 另外,作为具有上述通式(I)的结构的偶联剂,R1或R2中的至少一个为烷氧基(乙氧基、异丙氧基、叔丁氧基等)时,特性改善效果大。另外,在上述通式(I)的M原子结合有烷氧基(异丙氧基、叔丁氧基等)时,相对于正极活性物质的反应性得到了提高因而优选。予以说明,与M原子结合的烷氧基的数目,由于可提高化合物的耐水解性而优选2个。

[0043] 另外,关于本发明的非水系二次电池的正极合剂层中含有的偶联剂的含有方法,可在正极极板直接涂布也可混合成正极合剂浆料。该偶联剂没有特别的限定,优选使用适当的有机溶剂例如丙酮、甲基乙基酮(MEK)等酮类,四氢呋喃(THF)等醚类,乙醇、异丙醇等醇类,N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),硅油等进行稀释。

具体实施方式

[0044] 以下,使用实施例和比较例详细地说明用于实施本发明的方式。但是,以下所示的实施例只是用于具体化本发明的技术思想的非水系二次电池的一例,并不是将本发明限定于该实施例,本发明可在不超过专利请求的范围所表示的技术思想范围内进行各种变更。

[0045] 首先,对各种实施例和比较例通用的非水系二次电池的具体制造方法进行说明。

[0046] [正极的制作]

[0047] 以各种正极活性物质为95质量%、作为导电剂的无定形碳HS-100(商品名)为2.5质量%、聚氟亚乙烯(PVdF)为2.5质量%的比例混合作为正极合剂,再向其中加入正极合剂质量的50质量%的N-甲基吡咯烷酮(NMP)制成浆料状。在所得到的浆料中添加规定量的各种偶联剂,充分搅拌后,利用刮刀法在厚度为 $12\mu\text{m}$ 的铝箔的两面涂布(涂布量为 $400\text{g}/\text{m}^2$)。然后,进行加热干燥($70 \sim 140^\circ\text{C}$)除去NMP后,加压成型使填充密度成为 $3.70\text{g}/\text{cm}^3$ (对于 LiMn_2O_4 、 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 而言,为 $3.12\text{g}/\text{cm}^3$),再切成规定的大小,得到正极板。

[0048] 予以说明,关于正极活性物质粒子的平均粒径以及比表面积,通过基于混砂机的

粉碎以及分级操作进行控制,平均粒径使用激光衍射式粒度分布测定装置进行测定,比表面积通过基于氮吸附的 BET 比表面积测定法进行测定,从而确认规定的平均粒径以及比表面积。

[0049] [负极的制作]

[0050] 以人造石墨 ($d = 0.335\mu\text{m}$) 为 97 质量%、作为增粘剂的羧甲基纤维素 (CMC) 为 2 质量%、作为结合材料的苯乙烯丁二烯橡胶 (SBR) 为 1 质量%的比例混合,再向其中添加水制成浆料状,在厚度为 $8\mu\text{m}$ 的铜箔的两面涂布 (涂布量为 $210\text{g}/\text{m}^2$)。然后,使其干燥,除去水分后,使用压缩辊压缩成填充密度为 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$,再切成规定的大小,制作负极极板。

[0051] [注液前电池的制作]

[0052] 将切成规定的尺寸的正极板和负极板与集电端子熔接,并夹持厚度为 $16\mu\text{m}$ 的聚乙烯微孔膜的隔离件进行卷绕,制作卷绕电极体。将所得到的卷绕电极体收容于以杯状成型的层压外装体内,将除注液口之外的部分进行热密封,制作注液前电池。

[0053] [电池的制作]

[0054] 作为非水电解质,使用在分别以体积比为 30/20/50 的方式混合了 EC/PC/ 特戊酸甲酯的非水溶剂中,以使浓度成为 1M 的方式溶解了作为电解质盐的 LiPF_6 的非水电解质。在进一步添加 DOX 衍生物时,以相对于非水电解质总质量为规定的量进行添加。用注液口注入 6ml 该非水电解质后,进行真空浸渗处理,然后,将注液口热密封,进行充放电,完成设计容量为 1500mAh ($1\text{It} = 1500\text{mA}$) 的非水系二次电池。

[0055] [电池特性的测定]

[0056] 分别对以上述的方式制作的各实施例以及比较例的电池,根据以下的测定方法求出初始容量、高温循环特性以及自放电量。

[0057] [初始容量的测定]

[0058] 对于各实施例以及比较例,在 23°C 的恒温槽中,以 $0.5\text{It} = 750\text{mA}$ 的恒电流进行充电直至电池电压达到 4.2V,进而在电池电压达到 4.2V 后,以 4.2V 的恒电压进行充电直至电流值为 $0.12\text{It} = 180\text{mA}$ 。然后,以 $0.5\text{It} = 750\text{mA}$ 的恒电流进行放电直至电池电压为 2.75V。求得此时的放电容量作为初始容量。

[0059] [高温循环特性的测定]

[0060] 对于各实施例以及比较例的电池,在 60°C 的恒温槽中,以 $1\text{It} = 1500\text{mA}$ 的恒电流进行充电直至电池电压达到 4.2V,进而在电池电压达到 4.2V 后,以 4.2V 的恒电压进行充电直至电流值为 $0.1\text{It} = 150\text{mA}$ 。然后,停止 20 分钟后,以 $1\text{It} = 1500\text{mA}$ 的恒电流进行放电直至电池电压为 2.75V。求得此时的放电容量作为 1 个循环时的放电容量。在 60°C 的恒温槽中重复进行 400 次同样的充放电,求得第 400 次的放电容量作为 400 循环时的放电容量,基于以下的计算式求得高温循环特性 (%)。

[0061] 高温循环特性 (%)

[0062] $= (400 \text{ 循环时的放电容量} / 1 \text{ 循环时的放电容量}) \times 100$

[0063] [自放电量的测定]

[0064] 对于测定了所述的高温循环特性的各电池,在 23°C 的恒温槽中,以 $0.5\text{It} = 750\text{mA}$ 的恒电流进行充电直至电池电压为 4.2V,进而在电池电压达到 4.2V 后,以 4.2V 的恒电压进行充电直至电流值为 $(1/50)\text{It} = 30\text{mA}$,将其作为充满电的状态。将该充满电的状态下的电

池在 23℃ 下放置 3 个月。然后,以 $0.01It = 15mA$ 的恒电流,进行再充电直至电池的开路电压等于保管前的电池的开路电压,将此时流过的充电量作为自放电量。

[0065] [实施例 1 ~ 15、比较例 1 ~ 10]

[0066] 对于实施例 1 ~ 15、比较例 1 ~ 10 的非水系二次电池,作为正极活性物质,使用平均粒径为 $13.1 \mu m$ 、比表面积为 $0.25m^2/g$ 的 $LiCoO_2$ 。予以说明,以下表示各种 DOX 衍生物的添加量相对于非水电解质的总质量的比例,各种偶联剂的添加量相对于正极活性物质质量的比例。

[0067] 对于比较例 1,非水电解质中不含有 DOX 衍生物,正极合剂层中也不添加偶联剂。另外,对于比较例 2 ~ 7,在非水电解质中以作为 DOX 衍生物的 1,3-二噁烷在 0.05 ~ 2.00 质量% 的范围内变化的方式进行添加,在正极合剂层中不添加偶联剂。

[0068] 另外,对于比较例 8 以及 9,在非水电解质中不添加 DOX 衍生物,且在正极合剂层中添加作为偶联剂的二乙基乙酰乙酸铝单乙酰乙酸酯 (aluminium bis ethyl acetoacetate mono acetylaectonate) (比较例 8) 或甲基三乙氧基硅烷 (比较例 9)。进而,对于比较例 10,在非水电解质中添加 0.03 质量% 的作为 DOX 衍生物的 1,3-二噁烷,在正极合剂层中添加 0.20 质量% 的作为偶联剂的二乙基乙酰乙酸铝单乙酰乙酸酯。

[0069] 进而,对于实施例 1 ~ 9,在正极合剂层中分别添加 0.20 质量% 的作为偶联剂的二乙基乙酰乙酸铝单乙酰乙酸酯,在非水电解质中,分别添加 1.00 质量% 的作为 DOX 衍生物的 1,3-二噁烷 (实施例 1)、2-甲基-1,3-二噁烷 (实施例 2)、4-甲基-1,3-二噁烷 (实施例 3)、2,4-二甲基-1,3-二噁烷 (实施例 4)、4-苯基-1,3-二噁烷 (实施例 5)、2,2-二甲基-5-羟基-1,3-二噁烷 (实施例 6)、4,4,6-三甲基-2-乙烯基-1,3-二噁烷 (实施例 7)、5-芳基-1,3-二噁烷 (实施例 8) 以及 5-乙氧基-1,3-二噁烷 (实施例 9)。

[0070] 另外,对于实施例 10 ~ 15,在正极合剂层中分别添加 0.20 质量% 的作为偶联剂的二乙基乙酰乙酸铝单乙酰乙酸酯,在非水电解质中以在 0.05 ~ 3.0 质量% 的范围内变化的方式添加作为 DOX 衍生物的 1,3-二噁烷。将这些实施例 1 ~ 15 以及比较例 1 ~ 10 的测定结果综合示于表 1。予以说明,表 1 中为了容易理解,实施例 1 的结果在两处均有记载。

[0071] 【表 1】

[0072] 正极 : $LiCoO_2$ 平均粒径 : $13.1 \mu m$ 比表面积 : $0.25m^2/g$

[0073]

	DOX 衍生物		偶联剂		初始容量 (mAh)	高温循环 特性 (%)	自放电量 (mAh)
	名称	添加量 (质量%)	名称	添加量 (质量%)			
比较例 1	无	—	无	—	1505	54	9
比较例 2	1,3-二噁烷	0.05	无	—	1511	62	29
比较例 3	1,3-二噁烷	0.20	无	—	1500	65	33
比较例 4	1,3-二噁烷	0.50	无	—	1502	70	44
比较例 5	1,3-二噁烷	1.00	无	—	1510	72	46
比较例 6	1,3-二噁烷	1.50	无	—	1504	73	55
比较例 7	1,3-二噁烷	2.00	无	—	1505	72	61
比较例 8	无	—	二乙基乙酰乙酸铝单乙酰乙酸酯	0.20	1509	57	17
比较例 9	无	—	甲基三乙氧基硅烷	1.00	1500	55	14
实施例 1	1,3-二噁烷	1.00	二乙基乙酰乙酸铝单乙酰乙酸酯	0.20	1507	88	3
实施例 2	2-甲基-1,3-二噁烷	1.00	二乙基乙酰乙酸铝单乙酰乙酸酯	0.20	1502	87	3
实施例 3	4-甲基-1,3-二噁烷	1.00	二乙基乙酰乙酸铝单乙酰乙酸酯	0.20	1502	87	4
实施例 4	2,4-二甲基-1,3-二噁烷	1.00	二乙基乙酰乙酸铝单乙酰乙酸酯	0.20	1508	86	3
实施例 5	4-苯基-1,3-二噁烷	1.00	二乙基乙酰乙酸铝单乙酰乙酸酯	0.20	1509	82	2
实施例 6	2,2-二甲基-5-羟基-1,3-二噁烷	1.00	二乙基乙酰乙酸铝单乙酰乙酸酯	0.20	1507	84	3
实施例 7	4,4,6-三甲基-2-乙烯基-1,3-二噁烷	1.00	二乙基乙酰乙酸铝单乙酰乙酸酯	0.20	1504	84	3
实施例 8	5-芳基-1,3-二噁烷	1.00	二乙基乙酰乙酸铝单乙酰乙酸酯	0.20	1504	86	2
实施例 9	5-乙氧基-1,3-二噁烷	1.00	二乙基乙酰乙酸铝单乙酰乙酸酯	0.20	1505	88	3
比较例 10	1,3-二噁烷	0.03	二乙基乙酰乙酸铝单乙酰乙酸酯	0.20	1508	58	21
比较例 10	1,3-二噁烷	0.05	二乙基乙酰乙酸铝单乙酰乙酸酯	0.20	1502	74	7
实施例 11	1,3-二噁烷	0.20	二乙基乙酰乙酸铝单乙酰乙酸酯	0.20	1508	81	5
实施例 12	1,3-二噁烷	0.50	二乙基乙酰乙酸铝单乙酰乙酸酯	0.20	1500	85	3
实施例 1	1,3-二噁烷	1.00	二乙基乙酰乙酸铝单乙酰乙酸酯	0.20	1507	88	3
实施例 13	1,3-二噁烷	1.5	二乙基乙酰乙酸铝单乙酰乙酸酯	0.20	1505	86	3
实施例 14	1,3-二噁烷	2.0	二乙基乙酰乙酸铝单乙酰乙酸酯	0.20	1508	77	2
实施例 15	1,3-二噁烷	3.0	二乙基乙酰乙酸铝单乙酰乙酸酯	0.20	1502	73	3

[0074] 由表 1 所示的结果可知以下结果。即，正极合剂层中没有添加偶联剂的比较例 1 ~ 7 中，在非水电解质中添加 1,3-二噁烷（比较例 2 ~ 7）的情况与不添加 1,3-二噁烷的情况（比较例 1）相比，自放电量大幅度增加。其中，高温循环特性以及初始容量在添加和不添加 1,3-二噁烷的情况下几乎没有变化。

[0075] 另外，在正极合剂层中添加有偶联剂但在非水电解质中不添加 DOX 衍生物的比较例 8 以及 9 的测定结果是，初始容量以及高温循环特性得到了与不添加偶联剂且非水电解质中不添加 1,3-二噁烷的比较例 1 的电池大致相同的结果，但自放电量与比较例 1 的电池相比较较大。

[0076] 于此相对，若在正极合剂层中添加 0.20 质量%的作为偶联剂的二乙基乙酰乙酸铝单乙酰乙酸酯，则只要非水电解质中添加 1.00 质量%的各种 DOX 衍生物（实施例 1 ~ 9），即可获得初始容量与比较例 1 ~ 9 大致相同的结果，但与比较例 1 ~ 9 相比，高温循环特性更好，自放电量也非常小，可获得良好的结果。

[0077] 另外，在正极合剂层中添加 0.20 质量%作为偶联剂的二乙基乙酰乙酸铝单乙酰乙酸酯时，若非水电解质中的 1,3-二噁烷的添加量相对于非水电解质的总质量不足 0.05 质量%（比较例 10），则虽然初始容量与实施例 1、10 ~ 15 大致相同，但高温循环特性大大地降低，自放电量变大，这些特性与实施例 1、10 ~ 15 相比均变差。因此，非水电解质中的 DOX 衍生物的添加量只要在 0.05 质量%以上即可。

[0078] 予以说明，从实施例 1、10 ~ 15 的结果可知，非水电解质中的 1,3-二噁烷的添加量在 1.0 质量%以上时，随着 1,3-二噁烷的添加量增大高温循环特性有变差的趋势，因此，非水电解质中的 1,3-二噁烷等的 DOX 衍生物的添加比例最好不要超过 3.0 质量%。

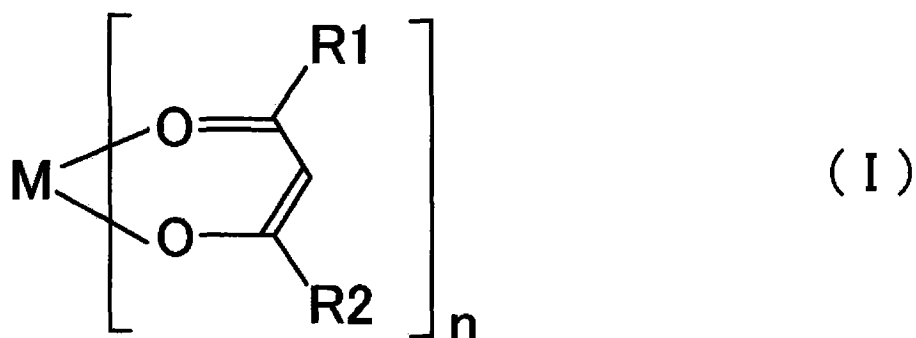
[0079] [实施例 16 ~ 33、比较例 11 以及 12]

[0080] 对于实施例 16 ~ 33、比较例 11 以及 12 的非水系二次电池，作为正极活性物质，使

用平均粒径为 $13.1 \mu\text{m}$ 、比表面积为 $0.25\text{m}^2/\text{g}$ 的 LiCoO_2 ，作为进一步添加于非水电解质中的 DOX 衍生物，以 1,3-二噁烷为 1.0 质量%的方式添加。

[0081] 对于比较例 11，作为偶联剂，使用三乙酰乙酸铁。实施例 16 ~ 21 使用各种的下述通式 (I) 所示的各种化合物作为偶联剂，实施例 22 ~ 26 使用各种的硅烷偶联剂。予以说明，实施例 16 ~ 21 中使用的偶联剂中，除了实施例 18 中使用的三乙酰乙酸铝以及实施例 21 中使用的四乙酰乙酸锆以外，均为具有烷氧基的化合物。另外，将实施例 16 ~ 26 中使用的各种偶联剂综合示于表 2。

[0082]



[0083] (其中，M 选自 Al、Ti、Zr 中的 1 种，R1 以及 R2 是碳原子数为 1 ~ 18 的烷基或烷氧基，n 表示 1 ~ 4 的整数。)

[0084] 另外，实施例 27 ~ 33 以及比较例 12 中，分别以在 0.003 ~ 5.00 质量% (实施例 27 ~ 33) 的范围以及 7.00 质量% (比较例 12) 的范围变化的方式在正极合剂中添加作为偶联剂的二乙酰乙酸铝单乙酰乙酸酯。将实施例 16 ~ 33、比较例 11 ~ 12 的结果与实施例 1 以及比较例 5 的结果一起示于表 2。

[0085] 【表 2】

[0086] 正极： LiCoO_2 平均粒径： $13.1 \mu\text{m}$ 比表面积： $0.25\text{m}^2/\text{g}$

[0087] DOX 衍生物：1,3-二噁烷 1.0 质量%

[0088]

	偶联剂		初始容量 (mAh)	高温循环 特性 (%)	自放电 (mAh)
	名称	添加量 (质量%)			
比较例 5	无		1510	72	46
实施例 16	乙基乙酰乙酸铝二异丙烯酸酯	0.20	1511	85	4
实施例 17	三乙基乙酰乙酸铝	0.20	1501	86	3
实施例 1	二乙基乙酰乙酸铝单乙酰乙酸酯	0.20	1507	88	3
实施例 18	三乙酰基乙酰乙酸铝	0.20	1500	83	3
实施例 19	双(乙基乙酰乙酸)钛二异丙氧化物	0.20	1502	80	4
实施例 20	二乙基乙酰乙酸钛双乙酰乙酸酯	0.20	1501	81	5
实施例 21	四乙酰乙酸锆	0.20	1504	78	2
比较例 11	三乙酰乙酸铁	0.20	1507	66	44
实施例 22	甲基三甲氧基硅烷	1.00	1512	77	5
实施例 23	二甲基二甲氧基硅烷	1.00	1500	77	4
实施例 24	甲基三乙氧基硅烷	1.00	1502	76	6
实施例 25	己基三甲氧基硅烷	1.00	1506	79	4
实施例 26	3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷	1.00	1504	76	3
实施例 27	二乙基乙酰乙酸铝单乙酰乙酸酯	0.003	1503	78	5
实施例 28	二乙基乙酰乙酸铝单乙酰乙酸酯	0.01	1510	81	6
实施例 29	二乙基乙酰乙酸铝单乙酰乙酸酯	0.10	1502	84	3
实施例 30	二乙基乙酰乙酸铝单乙酰乙酸酯	0.50	1508	88	3
实施例 31	二乙基乙酰乙酸铝单乙酰乙酸酯	1.00	1505	84	4
实施例 32	二乙基乙酰乙酸铝单乙酰乙酸酯	2.00	1507	80	4
实施例 33	二乙基乙酰乙酸铝单乙酰乙酸酯	5.00	1512	79	3
比较例 12	二乙基乙酰乙酸铝单乙酰乙酸酯	7.00	1492	75	3

[0089] 由表 2 的结果可知下述结果。即,非水电解质中添加 1,3-二噁烷时,作为偶联剂使用上述化学式 (I) 所示的化合物的实施例 1、16 ~ 21 以及硅烷偶联剂的实施例 22 ~ 26 的结果,与作为偶联剂使用三乙酰乙酸铁的比较例 11 的结果相比,得出了初始容量大致相同,但高温循环特性以及自放电量更加优良的结果。因此,作为偶联剂,优选上述化学式 (I) 所示的化合物或硅烷偶联剂。

[0090] 另外,作为偶联剂使用上述化学式 (I) 所示的化合物的实施例 1、16 ~ 21 中,M 为 Al 的实施例 1、16 ~ 18 的结果,与 M 为 Ti 的实施例 19、20 以及 M 为 Zr 的实施例 21 相比,初始容量以及自放电量大致相同,但高温循环特性更优良。因此,作为偶联剂使用上述化学式 (I) 所示的化合物时,M 优选 Al。

[0091] 进而,与 M 为 Al 的实施例 1、16 ~ 18 的结果相比,R1 或 R2 为烷氧基的实施例 1、16 以及 17 的结果,与 R1 以及 R2 均不是烷氧基的实施例 18 的结果相比,仅仅高温循环特性稍好一点。

[0092] 另外,根据分别以在 0.003 ~ 7.00 质量% 的范围内变化的方式添加作为偶联剂的二乙基乙酰乙酸铝单乙酰乙酸酯的实施例 1、27 ~ 33 以及比较例 12 的结果,偶联剂的添加量为 0.003 质量% 以上的情况与不添加偶联剂的情况(比较例 5) 相比,得到了高温循环特性以及自放电量都非常好的结果,并且发现当偶联剂的添加量增加,成为 7.00 质量%(比较例 12) 时,初始容量以及高温循环特性变差。因此,在非水电解质中不添加 1,3-二噁烷等 DOX 衍生物时,优选作为偶联剂的上述化学式 (I) 所示的化合物或硅烷偶联剂的添加量相对于正极活性物质的质量为 0.003 质量% 以上 5 质量% 以下。

[0093] [实施例 34 ~ 46 以及比较例 13 ~ 31]

[0094] 对于实施例 34 ~ 46 以及比较例 13 ~ 31 的非水系二次电池,作为在非水电解质中添加的 DOX 衍生物使用 1,3-二噁烷,作为在正极合剂层中添加的偶联剂使用二乙酰乙酸铝单乙酰乙酸酯。

[0095] 进而,在实施例 34 ~ 42 以及比较例 13 ~ 26 中,是在使作为正极活性物质的 LiCoO_2 的平均粒径在 3.3 ~ 16.4 μm 的范围内变化、比表面积在 0.11 ~ 0.90 m^2/g 的范围内变化,且添加和不添加 1,3-二噁烷和偶联剂的情况下进行测定。另外,实施例 43 ~ 46 以及比较例 27 ~ 30 中,对于 LiCoO_2 以外的各种正极活性物质,有没有添加 1,3-二噁烷和偶联剂的情况进行测定。

[0096] 予以说明,实施例 34 ~ 46 以及比较例 13 ~ 30 中,将 1,3-二噁烷添加于非水电解质中时,以成为 1.00 质量%的方式添加,添加偶联剂时,以成为 0.20 质量%的方式添加。将实施例 34 ~ 46 以及比较例 13 ~ 30 的测定结果与实施例 1、比较例 1 以及 5 的结果一同综合示于表 3。

[0097] 【表 3】

[0098] 偶联剂:二乙酰乙酸铝单乙酰乙酸酯

[0099]

	正极物性			1,3-二噁烷 (质量%)	偶联剂 添加量 (质量%)	初始容量 (mAh)	高温循环 特性 (%)	自放电量 (mAh)
	正极活性物质	平均粒径 (μm)	比表面积 (m^2/g)					
比较例13	LiCoO ₂	3.3	0.85	1.00	0.20	1511	77	89
比较例14	"	3.5	0.63	—	—	1512	48	19
比较例15	"	3.5	0.63	1.00	—	1503	68	122
比较例16	"	3.5	0.63	1.00	0.20	1512	82	89
实施例34	"	4.5	0.55	1.00	0.20	1500	85	3
实施例35	"	4.6	0.72	1.00	0.20	1508	84	2
比较例17	"	5.2	0.90	—	—	1511	51	13
比较例18	"	5.2	0.90	1.00	—	1513	70	87
比较例19	"	5.2	0.90	1.00	0.20	1505	83	76
实施例36	"	5.5	0.80	1.00	0.20	1504	85	4
实施例37	"	5.7	0.67	1.00	0.20	1509	89	2
实施例38	"	6.1	0.49	1.00	0.20	1506	88	3
实施例39	"	9.7	0.38	1.00	0.20	1510	87	2
比较例20	"	14.3	0.11	—	—	1513	54	6
比较例21	"	14.3	0.11	1.00	—	1511	61	34
比较例22	"	14.3	0.11	1.00	0.20	1511	51	3
比较例1	"	13.1	0.25	—	—	1505	54	9
比较例5	"	13.1	0.25	1.00	—	1510	72	46
实施例1	"	13.1	0.25	1.00	0.20	1507	88	3
实施例40	"	14.6	0.22	1.00	0.20	1500	87	2
实施例41	"	15.2	0.18	1.00	0.20	1510	83	3
实施例42	"	15.5	0.13	1.00	0.20	1512	81	4
比较例23	"	16.4	0.16	—	—	1510	56	6
比较例24	"	16.4	0.16	1.00	—	1510	60	41
比较例25	"	16.4	0.16	1.00	0.20	1512	49	3
比较例26	"	16.6	0.12	1.00	0.20	1502	47	4
比较例27	LiMn _{1/3} Ni _{1/3} Co _{1/3} O ₂	10.3	0.49	—	—	1511	55	11
实施例43	"	10.3	0.49	1.00	0.20	1507	86	4
比较例28	LiNiO ₂	10.8	0.32	—	—	1501	56	21
实施例44	"	10.8	0.32	1.00	0.20	1501	84	3
比较例29	LiNi _{0.85} Co _{0.15} O ₂	10.2	0.31	—	—	1503	60	16
实施例45	"	10.2	0.31	1.00	0.20	1506	86	3
比较例30	LiCo _{0.89} Al _{0.01} O ₂	9.3	0.44	—	—	1509	67	6
实施例46	"	9.3	0.44	1.00	0.20	1512	89	4

[0100] 由表3所示的结果可知结果。即,在作为正极活性物质使用LiCoO₂、且平均粒径为3.3 μm 、比表面积为0.85 m^2/g 的比较例13中,虽然添加了1,3-二噁烷和偶联剂,但自放电量非常大,且高温循环特性也差。其中,比较例13的初始容量获得了大体上良好的结果。

[0101] 另外,作为正极活性物质使用LiCoO₂、且平均粒径为3.5 μm 、比表面积为0.63 m^2/g 的比较例14~16中,仅仅添加1,3-二噁烷(比较例15)的情况以及1,3-二噁烷和偶联剂(比较例16)都添加的情况,与两者都不添加的情况(比较例14)相比,初始容量大致相同,高温循环特性得到了良好的结果,但自放电量非常大。另外,作为正极活性物质使用LiCoO₂、且平均粒径为5.2 μm 、比表面积为0.90 m^2/g 的比较例17~19中,仅仅添加1,3-二噁烷(比较例18)的情况以及1,3-二噁烷和偶联剂都添加的情况(比较例19),与两者均不添加的情况(比较例14)相比,虽然获得了初始容量大致相同、高温循环特性良好的结果,但自放电量非常大。

[0102] 另外,作为正极活性物质,使用LiCoO₂、且平均粒径为14.3 μm 、比表面积为0.11 m^2/g 的比较例20~22中,仅仅添加1,3-二噁烷的情况(比较例21),与两者均不添加的情况(比较例20)相比,得到了初始容量大致相同、高温循环特性也良好的结果,但自放

电量大幅度地增大,另外,1,3-二噁烷和偶联剂都添加(比较例 22)的情况与两者均不添加(比较例 20)的情况相比,初始容量大致相同,虽然高温循环特性稍差,但自放电量小,得到了非常良好的结果。

[0103] 另外,作为正极活性物质使用 LiCoO_2 、且平均粒径为 $16.4\ \mu\text{m}$ 、比表面积为 $0.16\text{m}^2/\text{g}$ 的比较例 23 ~ 25 中,仅仅添加 1,3-二噁烷(比较例 24)时,与两者均不添加(比较例 23)的情况相比,初始容量大致相同,虽然得到了高温充电保存特性稍好的结果,但自放电量大幅度地变大,进而,1,3-二噁烷和偶联剂都添加的情况(比较例 22),与两者均不添加(比较例 23)的情况相比,虽然得到了初始容量大致同等、自放电量非常好的结果,但高温循环特性变差。进而,作为正极活性物质使用 LiCoO_2 、且平均粒径为 $16.6\ \mu\text{m}$ 、比表面积为 $0.12\text{m}^2/\text{g}$ 、1,3-二噁烷和偶联剂均添加(比较例 26)的情况,与比较例 23 的情况相比,虽然得到了初始容量大致同等、自放电量非常好的结果,但高温循环特性较差。

[0104] 于此相对,作为正极活性物质使用 LiCoO_2 、且 1,3-二噁烷和偶联剂均添加、平均粒径为 $4.5\ \mu\text{m} \sim 15.5\ \mu\text{m}$ 、比表面积为 $0.13 \sim 0.80\text{m}^2/\text{g}$ 的实施例 1、34 ~ 42 中,得到了初始容量均为 1500mAh 以上、循环特性均为 81% 以上、自放电量均为 4mAh 以下的优良效果。

[0105] 在这些比较例中,1,3-二噁烷和偶联剂均添加的比较例 13、16、19、22、25 以及 26 的结果与实施例 34 ~ 42 的结果相比,虽然得到了正极活性物质为 LiCoO_2 的情况下的结果,但可知:正极活物质的平均粒径不足 $4.5\ \mu\text{m}$ 时,比表面积即使在 $0.13 \sim 0.80\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内,虽然初始容量以及高温循环特性大致相同,但自放电量也大幅度地增大。另外,正极活性物质的平均粒径超过 $15.5\ \mu\text{m}$ 的情况,与正极活物质的平均粒径为 $15.5\ \mu\text{m}$ 以下的情况相比,即使比表面积在 $0.13 \sim 0.80\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内,虽然得到了初始容量以及自放电量大致相同的结果,但高温循环特性差。

[0106] 进而,若正极活性物质的比表面积不足 $0.13\text{m}^2/\text{g}$,则即使正极活性物质的平均粒径为 $4.5 \sim 15.5\ \mu\text{m}$,虽然得到了初始容量以及自放电量大致相同的结果,但高温循环特性差。另外,若正极活性物质的比表面积超过 $0.80\text{m}^2/\text{g}$,则即使正极活性物质的平均粒径为 $4.5 \sim 15.5\ \mu\text{m}$,虽然得到初始容量以及高温循环特性大致相同的效果,但自放电量大幅度增大。

[0107] 因此,本发明的非水系二次电池优选:同时含有 1,3-二噁烷等 DOX 衍生物以及偶联剂,且正极活性物质的平均粒径为 $4.5 \sim 15.5\ \mu\text{m}$ 、比表面积为 $0.13 \sim 0.80\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0108] 接着,对实施例 43 ~ 46 以及比较例 27 ~ 30 的测定结果进行探讨。将实施例 43 ~ 46 以及比较例 27 ~ 30 中,作为正极活性物质,分别使用 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 以及 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$,且均不含有 3-二噁烷和偶联剂的情况(比较例 27 ~ 30)以及均含有 1,3-二噁烷和偶联剂的情况(实施例 43 ~ 46)的测定结果示出。其中,实施例 43 ~ 46 以及比较例 27 ~ 30 中,正极活性物质的平均粒径均在 $4.5 \sim 15.5\ \mu\text{m}$ 的范围内以及比表面积均在 $0.13 \sim 0.80\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内。

[0109] 根据表 3 所示的结果,作为正极活性物质,使用 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 及 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 的任意一种时,同时含有 1,3-二噁烷和偶联剂的情况(实施例 38 ~ 42)与不同时含有 1,3-二噁烷和偶联剂的情况(比较例 27 ~ 30)相比,得到了虽然初始容量大致相同,但高温循环特性、自放电量均良好的结果。因此,通过对作为正极活性物质使用 LiCoO_2 的情况进行探讨的结果可知,对于包含非水系二次电池中普遍采用的

锂复合氧化物的正极活性物质均适用。