



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00806975.1

[45] 授权公告日 2005 年 4 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1198354C

[22] 申请日 2000.6.29 [21] 申请号 00806975.1

[30] 优先权

[32] 1999.6.30 [33] JP [31] 184930/1999

[86] 国际申请 PCT/JP2000/004292 2000.6.29

[87] 国际公布 WO2001/003227 日 2001.1.11

[85] 进入国家阶段日期 2001.10.30

[71] 专利权人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 渡边庄一郎 岩本和也 上田敦史

布目润 越名秀

审查员 罗 宁

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

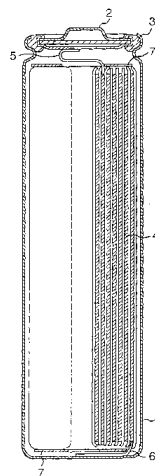
代理人 龙传红

权利要求书 1 页 说明书 14 页 附图 1 页

[54] 发明名称 非水电解质二次电池

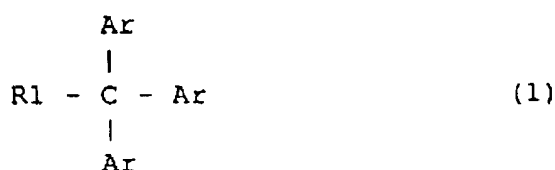
[57] 摘要

通过加入耐氧化改进剂如三苯基甲烷、四苯基甲烷等,提供一种非水电解质二次电池,该电池包括正极、负极和非水电解质,所述正极包括含锂氧化物,负极包括能够吸收和释放锂的材料,非水电解质包括含至少一种非环酯的非水溶剂,且该电池在高温下贮存特性优良。



1. 一种非水电解质二次电池，包括正极、负极和非水电解质，所述正极包括含锂氧化物，负极包括能够吸收和释放锂的含碳材料，非水电解质包括含至少一种非环酯和一种耐氧化改进剂的非水溶剂，所述耐氧化改进剂为芳基取代烷基化合物，其中4个或更多个烷基被芳基取代。

2. 根据权利要求1的非水电解质二次电池，其中耐氧化改进剂由如下通式(1)表示：



其中 Ar 为芳基；R1 为芳基。

3. 根据权利要求1的非水电解质二次电池，其中耐氧化改进剂选自取代或未取代的四苯基甲烷、四苯基乙烷、四苯基丙烷、四苯基丁烷、四苯基戊烷、五苯基乙烷、五苯基丙烷、五苯基丁烷和五苯基戊烷。

4. 根据权利要求1的非水电解质二次电池，其中耐氧化改进剂为四苯基甲烷。

5. 根据权利要求1的非水电解质二次电池，其中耐氧化改进剂在非水电解质中的总量为0.1-20重量%，按电解质的总重量计。

6. 根据权利要求1-5任何一项的非水电解质二次电池，其中非环酯为至少一种选自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯和碳酸甲基乙基酯的化合物。

非水电解质二次电池

技术领域

本发明涉及非水电解质二次电池。

背景技术

最近,已迅速开发出 AV 器件和电子器件如便携式或无绳型个人计算机,因此对作为驱动这些器件的电源的尺寸小、重量轻且能量密度高的二次电池的需求大增。其中,非常期望使用锂作为负极活性材料的非水电解质电池作为具有高电压和高能量密度的电池。

在上述电池中,将显示电压大小 4V 的含锂金属氧化物如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和 LiMn_2O_4 用作正极活性物质,并将能够嵌入或脱出锂的物质如含碳材料用作负极。

作为这些非水电解质电池的电解质,使用非水溶剂,例如环酯如碳酸乙二醇酯和碳酸丙二醇酯,环醚如四氢呋喃,非环醚如二甲氧基乙烷,和非环酯如碳酸二甲酯和丙酸甲酯,和其混合物。其中经常使用非环酯,因为它们可提供低粘度和高导电性电解质。

目前,上述电池具有广泛用途:不仅用于便携式信息终端(如便携式电话和笔记本型个人计算机),而且也可用于电车和能量贮存中,因此其使用环境越来越苛刻。特别是当用作电车的电源时,电池夏天要暴露于高于 80°C 的高温环境下,因此需要在如此苛刻的环境温度下也具有高可靠性的电池。

本发明公开

在这些二次电池中,为试图提供具有高可靠性的电池,使用甚至在高电压下也不发生电解的非水有机溶剂。然而,在高温环境中造成放电特性降低,并且对于最坏的情况,还会出现电解质渗漏。

作为通过本发明人旨在提供甚至当在高温下贮存时也具有高可靠性的优良电池而进行研究的结果，他们已发现有关电解质氧化分解行为的有趣现象。这就是，在高温环境中在作为正极活性材料的含锂金属氧化物表面上发生电解质氧化分解，而分解产品通常为低分子量化合物并且以气体形式从电解质中析出或溶于电解质中。因此已发现，即使发生电解质的氧化分解，正极活性材料的活化点也不发生中毒并且保持高活性，这样电解质连续进行氧化分解反应，导致电解质耗尽，内压升高（由于分解的气体大量析出）和电解质渗漏。

已发现，特别是当将非环酯如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯和碳酸乙基甲基酯用作电解质的非水溶剂时，在高温环境中发生酯交换反应，由此在反应过程中生成甲氧基($\text{CH}_3\text{O}-$)或乙氧基($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$)，其作为亲核剂进攻正极的活化点导致电解质进一步发生分解反应。

基于对上述电解质氧化分解行为的新知识，本发明涉及使用含锂氧化物作为正极活性材料、能够吸收和释放锂的材料作为负极材料和含至少一种非环酯的非水溶剂作为非水电解质的非水锂二次电池，其特征在于将耐氧化改进剂加入非水电解质中，因此可通过改进电解质的耐氧化性有效抑制内压升高或电解质渗漏。

附图的简要描述

图1为本发明实施例和比较例中的圆柱形电池的纵向截面图。

实施本发明的最佳方式

本发明基于对上述电解质氧化分解行为的新知识，本发明涉及使用含锂氧化物作为正极活性材料、能够吸收和释放锂的材料作为负极材料和含至少一种非环酯的非水溶剂作为非水电解质的非水锂二次电池，其特征在于将耐氧化改进剂加入非水电解质中。

这里，耐氧化改进剂是改进非水电解质，特别是含非环酯的电解质的那些，它们选择性地与甲氧基或乙氧基（通过非环酯的酯交换反应产生）反应以消耗甲氧基或乙氧基，由此抑制电解质的分解反应。

具体地, 通过将 1 mol/l 的 LiPF_6 加入包括按体积比 30:50:20 的碳酸乙二醇酯、碳酸二乙酯和丙酸甲酯的混合物中。将该电解质用铂电极作为工作电极、金属锂作为参考电极和反电极在 80℃ 高温下在加入 3 重量% 的耐氧化改进剂前后施加循环伏安法。通过循环伏安法, 在通过电解质氧化分解产生的氧化电流达到 $10 \mu\text{Acm}^{-2}$ 下对电压进行对比, 可基于加入耐氧化剂后的电压是否比加入前的电压高进行判断。

作为优选的耐氧化改进剂, 可提及在脂族烃的基本骨架中具有 3 个或更多个, 优选 3-8 个, 更优选 3-5 取代芳基的芳基取代烷基。

这些芳基选择性地与甲氧基或乙氧基 (通过环酯的酯交换反应产生) 反应以消耗甲氧基或乙氧基, 由此明显抑制电解质的分解反应。

这里, 芳基是指含一个或多个芳环的基团。该芳环可为含一个选自 S、N、O 和 P 的杂原子的杂环, 此外, 该芳环可为假芳环。术语“假芳环”是指在精确意义上不为芳烃的基团, 但因电子离域化而按与芳环相同的方式表现, 如呋喃、噻吩和吡咯。

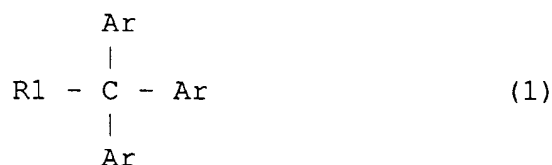
芳环的例子是苯、联苯、萘、1-苄基萘、蒽、二氢蒽、吡啶、4-苄基吡啶、3-苄基吡啶、噻吩、苯并噻吩、呋喃、吡喃、异苯并吡喃、苯并吡喃、吡咯、咪唑、吡唑、噻唑、吡啶、吡啶、中氮茚、异吡啶、喹啉、异喹啉、喹啉、卡唑等。

芳基可被卤原子、1-5 个碳原子的烷基、1-5 个碳原子的烷氧基等取代, 而对这些取代基的取代位置无特殊限制。

芳基优选为取代的或未取代的苯基, 更优选未取代的苯基。

作为基本骨架的脂族烃为优选 1-20 个碳原子、更优选 1-10 个碳原子, 进一步优选 1-5 个碳原子的直链或支链化合物。

更优选的耐氧化改进剂为如下通式 (1) 表示的那些:



(其中 Ar 为芳基; R1 为选自氢原子、芳基和低级烷基的基团)。

在上述通式中,芳基的定义为如上所述的。

在上述通式中,低级烷基是 1-10 个碳原子的直链或支链烷基或 3-10 个碳原子的直链或支链环烷基,其中优选直链或支链烷基。低级烷基的碳数优选为 1-5,更优选 1-3。

低级烷基可被芳基、卤素、1-5 个碳原子的烷氧基等取代,对这些取代基的取代位置无特殊限制,和芳基的定义为如上所述的。

通式(1)表示的优选化合物包括取代或未取代的三苯基甲烷、三苯基乙烷、三苯基丙烷、三苯基丁烷、三苯基戊烷、四苯基甲烷、四苯基乙烷、四苯基丙烷、四苯基丁烷、四苯基戊烷、五苯基乙烷、五苯基丙烷、五苯基丁烷、五苯基戊烷等。对苯基的取代位置无特殊限制。其中,特别优选未取代的三苯基甲烷和四苯基甲烷。

耐氧化改进剂的优选加入量为 0.1-20 重量%,按非水电解质的总重量计,由此改进电解质的耐氧化分解性能,并且提供即使贮存于高温下时也具有高可靠性的优良性能。

在本发明中用作正极活性材料的更优选的含锂过渡金属氧化物包括 Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 (US4302518), Li_xMnO_2 , $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ (JP-A-63-299056), $\text{Li}_x\text{Co}_f\text{V}_{1-y}\text{O}_z$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}$), $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{M}_c\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{Mg}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Al}, \text{Pb}, \text{Sb}$) (其中 $x=0-1.2$, $y=0-0.9$, $f=0.9-0.98$, $z=2.0-2.3$, $a+b+c=1$, $0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$, $0 \leq c \leq 1$)。数值 x 是充放电开始前的值,该数值因冲放电升高或降低。

在本发明中用作正极活性材料的含锂的过渡金属氧化物可通过将锂的碳酸盐、硝酸盐、氧化物或氢氧化物与过渡金属如钴、锰或镍的碳酸盐、硝酸盐、氧化物或氢氧化物按合适组成比混合、将该混合物研磨并将粉末烧制或通过溶液反应制备。烧制方法是特别优选的,烧制温度可为 250-1500℃,在此温度下部分混合化合物分解并熔化。烧制时间优选为 1-80 小时。烧制气体气氛可为空气气氛、氧化气氛或还原气氛中的任何一种,并无特殊限制。

在本发明中，可将多种不同正极活性材料混合使用。例如，可使用在充放电时膨胀和收缩性能相反的那些。在放电时（嵌入锂离子时）膨胀而在充电时（脱出锂离子时）收缩的正极活性材料的优选例子是尖晶石型含锂锰氧化物。在放电时（嵌入锂离子时）膨胀而在充电时（脱出锂离子时）收缩的正极活性材料的优选例子是尖晶石型含锂锰氧化物。在放电时（嵌入锂离子时）收缩而在充电时（脱出锂离子时）膨胀的正极活性材料的优选例子是含锂钴氧化物。尖晶石型含锂的锰氧化物优选为 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$)，含锂钴化合物优选为 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ($0 \leq x \leq 1$)。

在本发明正极活性材料中的导电剂可为电子传导材料，只要它们在构造的电池中不发生化学变化即可。例如，可使用石墨如天然石墨（片状石墨等）和人造石墨，炭黑如乙炔黑、ketjen 黑、槽法炭黑、炉法炭黑、灯黑和热炭黑，导电纤维如碳纤维和金属纤维，金属粉末如氟化碳、铜、镍、铝和银，导电晶须如氧化锌和钛酸钾，以及有机导电材料如聚亚苯基衍生物。这些导电剂可单独或以其混合物形式使用。在这些导电剂中，特别优选的是人造石墨、乙炔黑和镍粉。导电剂的量无特殊限制，但优选为 1-50 重量%，更优选 1-30 重量%。对于碳或石墨，2-15 重量%是特别优选的。

在本发明正极混合料中的优选粘结剂是具有分解温度不低于 300℃ 的聚合物。粘结剂的例子是聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯 (PTFE)、聚偏二氟乙烯 (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)、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏二氟乙烯-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)、偏二氟乙烯-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)、偏二氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯共聚物和偏二氟乙烯-全氟甲基乙烯基醚-四氟乙烯共聚物。在这些粘结剂中，最优选的是聚偏二氟乙烯 (PVDF) 和聚四氟乙烯 (PTFE)。

作为正极的收集器，可使用任何电子导体，只要它们在构造的

电池中不发生化学反应即可。例如，对于收集器的材料，可使用不锈钢，镍，铝，钛和碳，以及其表面用碳、镍、钛或银处理的铝和不锈钢。铝或铝合金是特别优选的。可将这些材料的表面氧化。此外，收集器的表面可通过表面处理变粗糙。对于收集器的形状，它们可为穿孔材料的箔、薄膜、片材、网、穿孔材料、板条，和多孔体、发泡体，纤维簇，非织造织物等的模塑制品。对其厚度无特殊限制，使用的厚度为 1-500 μm 。

用于本发明的负极材料可为锂、锂合金及能够吸收和释放锂离子的化合物，如合金、金属间化合物、碳、有机化合物、无机化合物、金属配合物和有机高分子化合物。这些材料可单独或混合使用。

对于锂合金，可提及 Li-Al (US4002492)，Li-Al-Mn，Li-Al-Mg，Li-Al-Sn，Li-Al-In，Li-Al-Cd，Li-Al-Te，Li-Ga (JP-A-60-257072)，Li-Cd，Li-In，Li-Pb，Li-Bi，Li-Mg 等。锂含量优选不低于 10%。

合金和金属间化合物包括过渡金属与硅的化合物、过渡金属与锡的化合物等。镍与硅的化合物是特别优选的。

含碳材料的例子是焦炭、热解碳、天然石墨、人造石墨、中间碳 (mesocarbon) 微珠、石墨化中间相小球。蒸汽沉积碳、玻璃碳、碳纤维 (聚丙烯腈纤维、沥青纤维、纤维素纤维和蒸汽沉积碳纤维)、无定形碳、和由有机材料制备的碳。这些可单独使用或混合使用。其中，优选的是石墨材料，例如通过石墨化中间相小球获得的那些、天然石墨和人造石墨。这些含碳材料除碳外还可含有不同的化合物如 O、B、P、N、SiC 和 B_4C 。其含量优选为 0-10 重量%。

无机化合物包括例如锡化合物和硅化合物，无机氧化物包括例如锡氧化物、钨氧化物、钼氧化物、铌氧化物、钒氧化物和铁氧化物。此外无机硫属元素化物包括，例如硫化铁、硫化钼和硫化钛。对于有机高分子化合物，可使用聚噻吩、聚乙炔等，对于氮化物，可使用钴氮化物、铜氮化物、镍氮化物、铁氮化物、锰氮化物等。

这些负极材料也可以复合物形式使用，例如可考虑碳与合金组合

物、碳与无机化合物组合等。

用于本发明的碳材料的平均粒径优选为 0.1- 60 μm ，更优选 0.5-30 μm 。表面积优选 1-10 m^2/g 。此外，考虑到晶体结构，优选具有六面体晶面间距(d002) 3.35 - 3.40 埃和在 c 轴 (LC)纵向晶体尺寸不超过 100 埃的石墨。

在本发明中，由于 Li 含于正极活性材料中，因此，可使用不含 Li 的负极材料（如碳）。此外，当将少量（约 0.01-10 重量份，按 100 重量份负极材料计）Li 加入此负极材料中时，即使由于部分 Li 与电解质反应导致该材料变钝化，Li 也可通过包含于负极材料中的 Li 补充并且这是优选的。例如，Li 可按照下面的方式包含于负极活性材料中。即，将加热熔化的金属锂涂于其上压制负极材料的收集器上，这样使负极材料被锂浸渍，或将金属锂通过压焊预先施于电极组上和将 Li 化学掺杂于电解质中的负极材料内。

与在正极混合料中的导电剂类似，负极混合料中的导电剂可为在构造电池中不进行化学变化的任何导电材料。此外，在将含碳材料用作负极材料的情况下，含碳材料本身就具有电子传导性，因此，可包含或不包含导电剂。

负极混合料中的粘结剂可为热塑性或热固性树脂，优选具有分解温度不低于 300 $^{\circ}\text{C}$ 的聚合物。粘结剂的例子是聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯 (PTFE)、聚偏二氟乙烯 (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)、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏二氟乙烯-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)、偏二氟乙烯-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)、偏二氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯共聚物和偏二氟乙烯-全氟甲基乙烯基醚-四氟乙烯共聚物。更优选苯乙烯-丁二烯橡胶和聚偏二氟乙烯。在这些粘结剂中，最优选苯乙烯-丁二烯橡胶。

对于负极收集器，可使用任何电子导体，只要它们在构造的电池中不发生化学变化即可。例如，对于收集器的材料，可使用不锈钢，

镍, 铜、钛和碳, 其表面用碳、镍、钛或银处理的铜或不锈钢, 以及 Al-Cd 合金。铜或铜合金是特别优选的。可将这些材料的表面氧化。此外, 收集器的表面可通过表面处理变粗糙。对于收集器的形状, 它们可为箔、薄膜、片材、网、穿孔材料、板条, 和多孔体、发泡体、纤维簇、非织造织物等的模塑制品形式。对其厚度无特殊限制, 使用的厚度为 1-500 μm 。

除了导电剂和粘结剂外, 这些电极混合料还可含有各种添加剂如填料、分散剂、离子导电剂、增压剂等。这些填料可为在构造电池中不发生化学变化的任何纤维材料。通常, 使用烯烃聚合物如聚丙烯和聚乙烯, 及纤维如玻璃和碳纤维。填料的量无特殊限制, 但优选为 0-30 重量%。

除了含正极活性材料或负极材料的混合层外, 用于本发明的正极和负极可进一步具有设置的用于改进收集器与混合层之间的粘结力、导电性、循环特性和充放电效率的底层, 设置的用于对混合层机械保护或化学保护的保护层。这种底层或保护层可含有粘结剂、导电剂颗粒、无导电性的颗粒等。

本发明中的非水电解质包括含至少一种非环酯的非水溶剂和可溶于溶剂的锂盐。

对于非环酯, 可提及非环碳酸酯如碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸乙基甲基酯(EMC)和碳酸二丙酯(DPC), 以及脂族羧酸酯如甲酸甲酯、乙酸甲酯、丙酸甲酯和丙酸乙酯。其中, 优选非环碳酸酯, 如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯和碳酸乙基甲基酯。

非水溶剂可进一步含有环碳酸酯如碳酸乙二醇酯(EC)、碳酸丙二醇酯(PC)、碳酸丁二醇酯(BC)和碳酸 1, 2-亚乙烯基酯(VC)、 γ -内酯如 γ -丁内酯、非环醚如 1, 2-二甲氧基乙烷(DME)、1, 2-二乙氧基乙烷(DEE)和乙氧基甲氧基乙烷(EME)、环醚如四氢呋喃和 2-甲基四氢呋喃, 及非质子有机溶剂如二甲亚砜、1, 3-二氧戊环、甲酰胺、乙酰胺、二甲基甲酰胺、二氧戊环、乙腈、丙腈、硝基甲烷、乙基单甘醇二甲醚、磷酸三酯、三甲氧基甲烷、二氧戊环衍生物、四氢噻吩砜、甲基四氢

噻吩砜、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、3-甲基-2-噁唑烷酮、碳酸丙二酯衍生物、四氢呋喃衍生物、乙基乙醚、1,3-丙烷磺内酯、苯甲醚、二甲亚砜和N-甲基吡咯烷酮。这些物质可单独使用或以其两种或多种的混合物使用。其中，优选使用环碳酸酯与非环碳酸酯的混合体系或环碳酸酯、非环碳酸酯与作为主组分的脂族羧酸酯的混合体系。

溶于这些溶剂的锂盐包括例如 LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiAlCl_4 , LiSbF_6 , LiSCN , LiCl , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ (JP-A-57-74974)、低级脂族羧酸的锂盐 (JP-A-60-41733)、 LiCl 、 LiBr 、 LiI (JP-A-60-247265)、四苯基硼酸锂 (JP-A-61-214376) 等。在电解质等中这些可仅含一种或含两种或多种的混合物。其中，特别优选含 LiPF_6 。

在本发明中，特别优选的电解质是含至少一种碳酸乙二醇酯、碳酸甲基乙基酯和作为锂盐的 LiPF_6 的一种电解质。电池中所含的电解质的量无限制，可按必要量使用，该必要量取决于正极活性材料和负极材料的量及电池的尺寸。溶于非水溶剂中的锂盐的量无特殊限制，但优选为 0.2-2 mol/l，特别优选 0.5-1.5 mol/l。

此外，为获得优异的充放电特性，可将有机添加剂如 2-甲基呋喃、噻吩 (JP-A-61-161673)、吡咯 (JP-A-3-59963)、苯胺 (JP-A-60-79677)、冠醚、吡啶、亚磷酸三乙酯、三乙醇胺、环醚、乙二胺、正甘醇二甲醚、六磷酸三酰胺、硝基苯衍生物、和含氮的芳族杂环化合物 (JP-A-9-204932) 溶于电解质中。通常通过用电解质浸渍或填充隔板如多孔聚合物、玻璃过滤器或非织造织物的方式，使用电解质。

此外，若必要，还可将已知的添加剂加入电解质中，只要它们不破坏本发明的效果即可。该电解质通常通过用电解质浸渍或填充隔板如多孔聚合物、玻璃过滤器或无纺织物的方式使用。

此外，为使电解质不可燃，在电解质中可包括含卤素的溶剂如四氯化碳和三氯氯乙烯。在电解质中还可含有二氧化碳，以实现高温贮存稳定性。

此外，可使用包括有机固体电解质的凝胶电解质，所述有机固体

电解质含上述非水电解质。对于有机固体电解质，有效的是聚合物基质材料如聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、含磷氮链聚合物、聚氮丙啶、聚硫亚烷基、聚乙烯醇、聚偏二氟乙烯和聚六氟丙烯，及其衍生物、混合物和复合物。特别优选的是偏二氟乙烯与六氟丙烯的共聚物和聚偏二氟乙烯和聚环氧乙烷的混合物。

对于隔板，使用具有高离子渗透性和所需机械强度的绝缘微孔薄膜。该隔板优选具有在温度高于 80℃ 下关闭这些微孔由此增强电阻的功能。考虑到耐有机溶剂性和疏水性能，使用由包括聚丙烯和聚乙烯中的一种或其组合的烯烃聚合物或玻璃纤维制备的片材或非织造织物。隔板的孔径优选在这样的范围内，即自电极片材脱出的活性物质、粘结剂和导电剂不经这些微孔渗透，和微孔直径优选为 0.01 -1 μm 。隔板的厚度通常为 10-300 μm 。孔隙率通过对电子或离子的渗透性、材料的种类或薄膜的厚度测定，通常为 30-80%。

电池的形狀可为硬币型、钮扣型、片型、柱型、平板型和正方形中的任何一种。当电池的形狀为硬币和钮扣型时，主要通过压制为珠粒形状的方式使用正极活性材料或负极材料的混合料。珠粒的厚度和直径根据电池的尺寸测定。当电池的形狀为片材型时，主要通过收集器上涂布、然后干燥并压制收集器的方式，使用正极活性材料或负极材料的混合料。为进行涂布，可使用常规涂布方法。例如，例如可使用反向辊涂法、直接辊涂法、刮板涂布法、刮刀涂布法、挤出涂装法、帘膜式涂布法、凹版印刷涂布法、棒涂法、流延法、浸涂法和压挤涂布法。其中，优选刮板涂布法、刮刀涂布法和挤出涂装法。涂布优选按速度 0.1-100 m/min 进行。在此情况下，涂层的满意表面厚度可选取与溶液的性能和混合料的干燥性能相适应的涂布方法获得。该涂布可在收集器各面上顺序进行或在收集器两面上同时进行。此外，优选在收集器两面上设置涂层，并且一面上的涂层可包括含有混合层的多层。该混合层除了含有参与锂离子嵌入和脱出的材料如正极活性材料和负极材料外，还含有粘结剂、导电材料等。除了混合层外，可设置不含活性材料的保护层、设置于收集器上的底涂层、设置于混合

层之间的中间层。优选不含活性材料的这些层可含有导电颗粒、绝缘颗粒、粘结剂等。

涂层可为连续涂层、间断涂层或条状涂层。涂层的厚度、长度或宽度取决于电池的尺寸，一面上的涂层的厚度在干燥后的压制状态下特别优选为 1-2000 μm 。

为使珠粒或片材干燥或脱水，可采用惯用的方法。特别优选使用热空气、真空、红外线、远红外线、电子射线和低湿度空气或其结合。温度优选为 80 至 350 $^{\circ}\text{C}$ ，特别优选 100-250 $^{\circ}\text{C}$ 。考虑到循环特性，水含量优选在整个电池中不超过 2000 ppm，优选在正极混合料、负极混合料和电解质中不超过 500 ppm。片材的压制方法可为惯用的方法，特别优选的方法是模压法和压延机压制法。不特别限制压制压力，但优选为 0.2-3 t/cm^2 。压延机压制方法的压制速度优选为 0.1-50 m/min 。压制温度优选为室温至 200 $^{\circ}\text{C}$ 。正极片材的宽度与负极片材的宽度比优选为 0.9-1.1，特别优选 0.95-1.0。考虑到容积、循环特性和安全性，对正极活性材料与负极材料的含量比无限制，因为它可根据化合物的种类和混合料的配比而变化，但可限制到最佳值。

本发明中辊电极的形状不必为真正的圆柱型，也可具有椭圆截面的椭圆状圆柱型或方柱型，如长方体型。

本发明中优选的组合是如上所述的优选化学材料和优选电池构成部分的组合。优选的组合如下。含 Li_xCoO_2 ， Li_xNiO_2 ， $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) 作为正极活性材料，并且同时含有乙炔黑作为导电剂。正极电流收集器由不锈钢或铝构成，并为网、片、箔或板条状。负极材料优选不单独含金属锂，而含有至少一种化合物如合金和含碳材料。负极电流收集器由不锈钢或铝构成，并为网、片、箔或板条状。在与正极活性材料和负极活性材料一起使用的混合料中，可含有碳材料如乙炔黑和石墨作为电子传导剂。对于粘结剂，可使用含氟热塑性化合物如聚偏二氟乙烯和聚四氟乙烯，含丙烯酸的聚合物，和弹性体如苯乙烯-丁二烯橡胶和乙烯-丙烯三元聚合物或其混合物。电解质优选含环或非环碳酸酯如碳酸乙二酯、碳酸二甲酯和碳酸乙基甲基酯或另外的脂族羧酸酯

如乙酸甲酯和丙酸甲酯，即 LiPF_6 作为锂盐。该隔膜优选包括聚丙烯或聚乙烯或其混合物。该电池可具有任何形状如圆柱型、扁平型、薄型和长方型。该电池优选具有在工作时确保防止误差的安全性的装置（例如内压释放型安全阀、电流阻断型安全阀、在高温时确保电阻的隔板）。

实施例

本发明的实施例将参考下面的附图进行描述。

实施例 1

图 1 为用于本实施例的圆柱型电池的纵向截面图。在图 1 中，标号 1 是指通过加工具有耐有机电解质的不锈钢板材而制备的电池壳体，2 表示设置有安全阀的密封板，3 表示绝缘包装，4 表示电极板组，并将正极和负极（其间插入隔板）多次辊压为螺旋型并插入壳体 1 中。将正极接头 5 从正极引出并与密封板 2 连接。将负极接头 6 从负极引出并与电池壳体 1 连接。标号 7 表示绝缘圈，它设置于电极板组 4 的上面和下面部分。正极、负极等将在下面详细解释。

正极按下面的方式制备。将 Li_2CO_3 和 Co_3O_4 混合并在 900°C 下烧制 10 小时，以制备 LiCoO_2 粉末。将该粉末与 3% 乙炔黑和 7% 氟碳树脂粘结剂（按 LiCoO_2 粉末的重量计）混合，接着将该混合物悬浮于含水羧甲基纤维素溶液中，由此制备正极混合浆料。将所得正极混合浆料涂于 $30\ \mu\text{m}$ 厚的铝箔上并干燥，接着压延以制备厚度 $0.18\ \text{mm}$ 、宽度 $37\ \text{mm}$ 和长度 $390\ \text{mm}$ 的正极板。

对于负极，使用在 2800°C 高温下石墨化的中间相小球（以称为“中间相石墨”）。将该中间相石墨与 5% 苯乙烯-丁二烯橡胶（按中间相石墨计）混合，接着将该混合物悬浮于含水羧甲基纤维素溶液中，由此制备正极混合浆料。将所得负极混合浆料涂于 $0.02\ \text{mm}$ 厚的铜箔两面上并干燥，接着压延以制备厚度 $0.20\ \text{mm}$ 、宽度 $39\ \text{mm}$ 和长度 420

mm 的正极板。

将铝制接头与正极板连接，并将镍制接头与负极板连接，将正极板和负极板与插入正极板与负极板之间的厚 0.025 mm、宽 45 mm 和长 950 mm 的聚丙烯隔板一起卷绕为螺旋型并插入直径 17.00 mm 和高度 50.0 mm 的电池壳体中。

使用的电解质为通过如下方法制备的一种，将 1 mol/l LiPF₆ 溶于包括体积比 30:50:20 的碳酸乙二醇酯、碳酸二乙酯和丙酸甲酯的混合溶剂中，接着在该电解质中加入三苯基甲烷和四苯基甲烷中的一种，加入量为 2 重量%，按有机溶剂和添加剂的总重量计。将电解质倒入电池壳体中，然后将该壳体密封，由此制备本发明的电池 1 和 2。

比较例

按与实施例 1 相同的方式制备电池，不同的是用不含三苯基甲烷或四苯基甲烷的电解质。此为对比电池 3。

然后，将本发明电池 1-2 和对比电池 3 中的各五个电池在环境温度下在限制电流 500 mA 和充电电压 4.2 V 下进行恒定电压充电 2 小时，并在充电状态下检测这些电池在 1A 下的放电特性。然后，将这些电池在充电状态下贮存于 80℃ 的恒温室中 15 天，将该贮存后的电池同样在与上述相同的条件下进行充放电，并获得贮存后的电容量挥发率（贮存后的电容量/贮存前的电容量 x 100（%））。这些结果在表 1 中给出。

表 1

No.	添加的有机化合物	贮存后的恢复率
1	三苯基甲烷	90.8
2	四苯基甲烷	89.9
3	无	65.2

如表 1 所示，可以看出本发明电池 1 和 2 贮存后的电容量保持率

高于 85%，这比不加入添加剂的电池 3 的 65.2% 优异得多。

如上所述，加入的并在表 1 中给出的有机化合物具有效果。此外，对有机化合物的含量进行研究，发现此含量优选不低于 0.1 重量% 且不高于 20 重量%。在此范围内，对贮存后的电池的电容量保持率起到效果，同时可抑制由于电解质本身的导电性降低导致的对放电特性的损害。

工业实用性

如上所述，根据本发明，通过在含至少一种酯的非水溶剂中加入耐氧化改进剂，可提供在高温下贮存特性优良的电池。

图 1

