



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102136599 A

(43) 申请公布日 2011. 07. 27

(21) 申请号 201110026987. 0

H01M 10/0567(2010. 01)

(22) 申请日 2011. 01. 21

(30) 优先权数据

2010-010821 2010. 01. 21 JP

(71) 申请人 三洋电机株式会社

地址 日本国大阪府

(72) 发明人 宫崎晋也 白方宏宣

(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 李贵亮

(51) Int. Cl.

H01M 10/05(2010. 01)

H01M 4/131(2010. 01)

H01M 4/136(2010. 01)

H01M 10/0568(2010. 01)

权利要求书 1 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

非水电解质二次电池

(57) 摘要

本发明提供一种作为正极活性物质使用包含锂锰复合氧化物的物质、且高温充电保存特性及充放电循环特性优异、并且过充电时的安全性提高的非水电解质二次电池。本发明的非水电解质二次电池包含：具备包含正极活性物质的正极合剂的正极极板、负极极板、非水电解质和通过电池内压的上升而工作的压敏式安全机构，其特征在于，正极活性物质包含含有10~61质量%锰元素的锂锰复合氧化物，正极合剂包含碳酸锂或碳酸钙和磷酸锂，非水电解质包含由选自联苯、环烷基苯化合物及具有邻接在苯环上的季碳的化合物中的至少一种构成的有机添加剂。

1. 一种非水电解质二次电池,其特征在于,具有:具有含有能够吸留/释放锂离子的正极活性物质的正极合剂的正极极板、具有含有能够吸留/释放锂离子的负极活性物质的负极合剂的负极极板、非水电解质和通过电池内压的上升而工作的压敏式安全机构,其中,

所述正极活性物质包含含有 10 ~ 61 质量% 锰元素的锂锰复合氧化物,

所述正极合剂包含碳酸锂或碳酸钙、及磷酸锂,

所述非水电解质包含由选自联苯、环烷基苯化合物及具有邻接于苯环的季碳的化合物中的至少一种构成的有机添加剂。

2. 如权利要求 1 所述的非水电解质二次电池,其特征在于,所述正极合剂含有相对于所述正极活性物质的总质量为 0.1 质量% 以上 5.0 质量% 以下的所述碳酸锂或碳酸钙。

3. 如权利要求 1 所述的非水电解质二次电池,其特征在于,所述正极合剂含有相对于所述正极活性物质的总质量为 0.1 质量% 以上 5.0 质量% 以下的所述磷酸锂。

4. 如权利要求 1 所述的非水电解质二次电池,其特征在于,所述非水电解质含有 0.1 质量% 以上 5.0 质量% 以下的所述有机添加剂。

5. 如权利要求 4 所述的非水电解质二次电池,其特征在于,所述非水电解质包含环己基苯作为所述环烷基苯化合物。

6. 如权利要求 4 所述的非水电解质二次电池,其特征在于,所述非水电解质包含叔戊基苯作为所述具有邻接于苯环的季碳的化合物。

7. 如权利要求 1 ~ 6 中任一项所述的非水电解质二次电池,其特征在于,所述非水电解质进一步含有碳酸亚乙烯酯 1.5 ~ 5 质量%。

非水电解质二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种非水电解质二次电池,特别是涉及一种作为正极活性物质使用包含锂锰复合氧化物的物质、且高温充电保存特性及充放电循环特性优异、并且过充电时的安全性提高的非水电解质二次电池。

背景技术

[0002] 伴随近年便携设备的普及,作为这些便携设备的电源要求为小型、轻量且高能量密度的密闭型电池。密闭型电池中,从经济性的观点考虑,大多使用镍氢蓄电池及锂离子二次电池等可以充放电的二次电池。特别是以锂离子二次电池为代表的非水电解质二次电池,由于其相比其它二次电池为轻量且高能量密度的二次电池,所以被广泛使用。

[0003] 作为这种非水电解质二次电池,通常,作为正极活性物质使用 LiCoO_2 ,同时作为负极活性物质使用锂金属及锂合金、可以吸留 / 释放锂的碳材料,另外,作为非水电解液,使用在碳酸亚乙酯及碳酸二乙酯等有机溶剂中溶解由 LiBF_4 及 LiPF_6 等锂盐构成的电解质而成的电解液。

[0004] 但是, LiCoO_2 中含有的钴昂贵,同时作为资源储藏量有限,为稀缺资源,为此生产成本变高。因此,作为替代 LiCoO_2 的正极材料,正在探讨锂镍复合氧化物 (LiNiO_2 等) 及锂锰复合氧化物 (LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 等) 等的利用。其中,锂锰复合氧化物具有锰资源丰富且廉价这样的特性,但存在为低能量密度且高温下锂锰复合氧化物自身溶解的课题。

[0005] 另外,非水电解质二次电池不管是使用锂锰复合氧化物作为正极活性物质或使用 LiCoO_2 作为正极活性物质,在充电时,形成比通常更长时间供给电流的过充电状态、或因误使用或使用的设备故障等造成大电流流入而形成短路状态时,电解液分解而产生气体,因该气体的产生造成电池内压上升。而且,这种过充电或短路状态持续时,因正极活性物质的急速分解及电解液的燃烧等产生的发热使电池温度急剧上升,有时密闭的二次电池突然爆炸而损坏使用的设备。为此,特别是非水电解质二次电池,历来使用具备防爆用的安全阀的装置。

[0006] 为了防止因非水电解质二次电池的电池内压上升造成的爆炸,必须使安全阀在电池内压上升时正确地工作。但是,非水电解质二次电池中,在电池内压不怎么上升时,由于温度急剧地上升产生的热,有时在安全阀工作前电池爆炸。为了解决这样的问题,在下述专利文献 1 中公开有通过在正极合剂中添加碳酸锂,在过充电时正极电位成高电位的情况下,碳酸锂分解产生二氧化碳气体,从而使安全阀工作的非水电解质二次电池的发明。

[0007] 这样的正极中的因碳酸锂分解而引起的二氧化碳气体的产生认为是,由于碳酸锂进行电化学分解产生二氧化碳气体,二氧化碳气体以任一形态抑制过充电中的异常反应,另外,由于产生的二氧化碳气体可以可靠地使安全阀工作,防止了伴随急剧温度上升的发热及比较急剧的破损(参考下述专利文献 1 的段落 [0015])。

[0008] 需要说明的是,在下述专利文献 2 中公开有,在包含锂锰系复合氧化物作为非水电解质二次电池的正极活性物质的正极合剂中添加碳酸锂、碳酸钠等碱金属碳酸盐时,可

以抑制在超过室温的高温状态下反复进行充放电循环时的电池特性的劣化。另外,在下述专利文献 3 中公开有,在非水电解质二次电池中,在包含尖晶石型锂锰系复合氧化物的正极合剂中添加磷酸锂时,由于磷酸离子作为锰捕捉剂起作用,可以改善高温下的充电保存特性及充放电循环特性。

[0009] 另外,在下述专利文献 4 中公开有,在非水电解质二次电池中,在正极合剂中添加磷酸锂时,可以抑制过充电时的非水电解液的反应。另外,在下述专利文献 5 中公开有,在非水电解质二次电池中,在非水电解液中添加叔戊基苯及联苯时,可以使过充电时等的安全性、循环特性、电池容量及保存特性等电池特性得以改善。进而,在下述专利文献 6 中还公开有,在正极合剂中含有碳酸锂、在非水电解液中添加环烷基苯、在苯环上具有季碳的化合物时,可以获得过充电安全性及高温充放电循环特性优异的非水电解质二次电池。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献 1 :日本特开平 4-328278 号公报

[0013] 专利文献 2 :日本特开平 10-188953 号公报

[0014] 专利文献 3 :日本特开 2000-11996 号公报

[0015] 专利文献 4 :日本特开平 10-154532 号公报

[0016] 专利文献 5 :国际公开 2002/059999 号公报

[0017] 专利文献 6 :日本特开 2008-186792 号公报

发明内容

[0018] 但是,利用上述专利文献 1 及 2 中所述的非水电解质二次电池,可以通过在正极合剂中添加碳酸锂等确保过充电时的安全性,但是难以确保高温充放电循环特性及高温充电保存特性。另外,在上述专利文献 3 中明示了通过非水电解质二次电池的正极合剂中替代碳酸锂添加磷酸锂,可以改善过充电特性,但是在作为正极活性物质使用以锂锰复合氧化物为主成分的正极极板的情况下,几乎没有过充电特性的改善效果。

[0019] 另一方面,利用上述专利文献 5 中所述的非水电解质二次电池,在非水电解液中添加有机添加剂时可以确保暂时过充电时的安全性,为确保过充电时的充分的安全性,必须在非水电解液中添加大量的有机添加剂。但是,为确保过充电时的安全性而在非水电解液中添加充分的有机添加剂时,产生因副反应生成物引起的内部阻力上升等弊端,因此,只通过向非水电解液中添加有机添加剂,难以兼顾充分的安全性的确保和良好的性能。

[0020] 另外,目前,已知有机添加剂有助于非水电解质二次电池的循环特性、充电保存特性等的改善,在非水电解液中添加少量的有机添加剂为必需的构成条件。为此,考虑上述专利文献 6 中的记载时,在使用锂锰复合氧化物作为正极活性物质的非水电解质二次电池中,为了确保过充电时的安全性、提高高温充电保存特性和充放电循环特性,认为理想的是向非水电解液中添加少量有机添加剂及向正极合剂中添加碳酸锂等碳酸盐。

[0021] 但是,向非水电解液中添加有机添加剂时,具有通过抑制过充电等非水电解液分解而抑制气体产生的效果。与此相反,向正极合剂中添加碳酸锂等时,可以积极促进过充电等时碳酸锂的分解而产生二氧化碳气体从而使安全装置正确工作。

[0022] 特别是将锂锰复合氧化物作为正极活性物质的非水电解质二次电池,在作为正极

活性物质使用锂钴复合氧化物的情况下,过充电时的电位上升早。为此,在将锂锰复合氧化物作为正极活性物质的非水电解质二次电池中,在同时向非水电解液中添加有机添加剂和向正极合剂中添加碳酸锂等碳酸盐时,两个反应成为协同反应,不能充分发挥添加碳酸盐的效果。

[0023] 具体而言,在过充电时,由于正极合剂中的碳酸盐的分解反应和伴随非水电解液的发热的分解反应同时剧烈进行,为确保安全性,需要大量添加非水电解液中的有机添加剂、正极合剂中的碳酸盐。但是,如上所述,各种添加剂的大量添加会引起各种电池特性的下降。

[0024] 另外,通过在正极合剂中添加大量的碳酸盐,可以有效确保对电池内压上升的安全性,但是会导致电池容量的下降,同时还会产生如下弊端:因碳酸盐的高碱性,容易向电池体系内带入水分,通过与水分反应而在电池体系内产生的酸、气体容易导致电池性能下降。

[0025] 本发明是为了解决如上所述的现有技术问题点而进行的研究,其目的尤其是在于,提供一种作为正极活性物质使用锂锰复合氧化物、高温充电保存特性及充放电循环特性优异、并且可以提高过充电时的安全性的非水电解质二次电池。

[0026] 为了实现上述目的,本发明的非水电解质二次电池具有:具备包含可以吸留/释放锂离子的正极活性物质的正极合剂的正极极板、具备包含可以吸留/释放锂离子的负极活性物质的负极合剂的负极极板、非水电解质和通过电池内压的上升而工作的压敏式安全机构,其中,所述正极活性物质包含含有 10 ~ 61 质量% 锰元素的锂锰复合氧化物,所述正极合剂包含碳酸锂或碳酸钙、及磷酸锂,所述非水电解质包含由选自联苯、环烷基苯化合物及具有邻接于苯环的季碳的化合物中的至少一种构成的有机添加剂。

[0027] 本发明的非水电解质二次电池包含含有 10 ~ 61 质量% 锰元素的锂锰复合氧化物作为正极活性物质。作为这种正极活性物质,例如包含选自 LiMn_2O_4 (锰含量 = 61 质量%)、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (锰含量 = 19 质量%)、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (锰含量 = 17 质量%)、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (锰含量 = 11 质量%)、 LiMn_2O_4 和其它锂锰复合氧化物的混合物等中的物质。需要说明的是,作为锂锰复合氧化物中的锰以外的金属元素,可以含有上述 Ni 及 Co 以外的其它过渡金属源。

[0028] 而且,本发明的非水电解质二次电池具备通过电池内压的上升而工作的压敏式安全机构,同时,作为正极合剂含有碳酸锂或碳酸钙、及磷酸锂,且非水电解质含有由选自联苯、环烷基苯化合物及具有邻接于苯环上的季碳的化合物中的至少一种构成的有机添加剂。

[0029] 利用本发明的非水电解质二次电池,如基于以下各种实施例及比较例详细说明的那样,即使在非水电解质中存在有机添加剂,因正极合剂中存在磷酸锂而产生过充电等异常状态时,正极合剂中的碳酸锂或碳酸钙也迅速分解而产生二氧化碳气体,该二氧化碳气体使压敏式安全机构工作,因此,可以获得安全性优异的非水电解质二次电池。此外,由于有机添加剂的存在,可以获得高温充放电循环特性、高温充电保存特性的提高效果,同时由于作为正极活性物质使用的锂锰复合氧化物较廉价,可以得到廉价的非水电解质二次电池。

[0030] 需要说明的是,本发明的非水电解质二次电池中,正极活性物质中锰的含量小于

10 质量%时,即使其它条件满足上述条件,也可以获得过充电时的安全性充分的效果,但不能获得高温循环特性的效果。另外,如果 LiMn_2O_4 的锰含量为 61 质量%,就难以得到正极活性物质中锰元素超过 61 质量%的锂锰复合氧化物。

[0031] 另外,本发明的非水电解质二次电池中,在正极合剂中添加磷酸锂而不添加碳酸锂或碳酸钙时或在正极合剂中添加碳酸锂或碳酸钙而不添加磷酸锂时,即使其它条件满足上述条件,高温充电保存特性也良好,但过充电时的安全性变差。

[0032] 进而,本发明的非水电解质二次电池中,在非水电解质中不含有由选自联苯、环烷基苯化合物及具有邻接于苯环的季碳的化合物中的至少一种形成的有机添加剂时,即使其它条件满足上述条件,过充电时的安全性也良好,但高温充电保存特性及高温充放电循环特性变差。

[0033] 需要说明的是,本发明的非水电解质二次电池的非水电解质中可以使用的非水溶剂可以举出:环状碳酸酯、链状碳酸酯、酯类、环状醚类、链状醚类、腈类、酰胺类等。

[0034] 作为环状碳酸酯,可以举出碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯等,也可以使用将它们的氢基的一部分或全部氟化而得的化合物,例如可以使用三氟代碳酸亚丙酯和氟代碳酸乙酯等。另外,作为链状碳酸酯,可以使用碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基丙基酯、碳酸乙基丙基酯、碳酸甲基异丙基酯等,也可以使用将它们的氢基的一部分或全部氟化而得的化合物。

[0035] 另外,作为酯类,可以举出乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、 γ -丁内酯等。作为环状醚类,可以举出 1,3- 二氧戊环、4- 甲基-1,3- 二氧戊环、四氢呋喃、2- 甲基四氢呋喃、环氧丙烷、1,2- 环氧丁烷、1,4- 二噁烷、1,3,5- 三噁烷、呋喃、2- 甲基呋喃、1,8- 桉树脑、冠醚等。

[0036] 作为链状醚类,可以举出 1,2- 二甲氧基乙烷、二乙醚、二丙醚、二异丙醚、二丁醚、二己醚、乙基乙基醚、丁基乙基醚、甲基苯基醚、乙基苯基醚、丁基苯基醚、戊基苯基醚、甲氧基甲苯、苄基乙基醚、二苯基醚、二苄基醚、邻二甲氧基苯、1,2- 二乙氧基乙烷、1,2- 二丁氧基乙烷、二甘醇二甲醚、二甘醇二乙醚、二甘醇二丁醚、1,1- 二甲氧基甲烷、1,1- 二乙氧基乙烷、三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚等。

[0037] 作为腈类,可举出乙腈等,作为酰胺类,可以举出二甲基甲酰胺等。

[0038] 而且,本发明的非水电解质二次电池的非水电解质中可以使用的非水溶剂可以使用选自上述溶剂中的至少一种溶剂。需要说明的是,本发明的非水电解质二次电池中,作为非水电解质,不仅可以使液体状的电解质也可以使用凝胶化的电解质。

[0039] 另外,作为本发明的非水电解质二次电池的非水电解质中可以使用的电解质盐,可以使用现有的非水电解质二次电池中通常用作电解质盐的化合物,例如可以使用选自 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、二氟(草酸根)硼酸锂(ジフルオロ(オキサラト)ホウ酸リチウム)中的至少一种。其中,特别优选 LiPF_6 。对上述非水溶剂的溶质的溶剂量优选设定为 0.5 ~ 2.0mol/L。

[0040] 另外,作为本发明中使用的负极活性物质,可以举出锂金属、锂合金、石墨等碳材料、硅材料、锂复合氧化物等可以吸留/释放锂离子的材料。

[0041] 另外,关于本发明的非水电解质二次电池的电池外装罐的形状,只要是利用具备安全阀机构的封口板进行密封,就可以使用方型、圆筒形、硬币形等形状。

[0042] 另外,在本发明的非水电解质二次电池中,上述正极合剂优选包含相对于上述正极活性物质总质量为 0.1 质量%以上 5.0 质量%以下的上述碳酸锂或碳酸钙。

[0043] 利用本发明的非水电解质二次电池,正极合剂中碳酸锂或碳酸钙的含量小于 0.1 质量%时,即使其它条件满足上述条件,也不能确保过充电时的安全性,不能获得添加碳酸锂或碳酸钙的效果。另外,正极合剂中碳酸锂或碳酸钙的含有比例超过 5 质量%时,每单位体积的正极活性物质的添加量相应减少,电池容量降低,故不优选。

[0044] 另外,在本发明的非水电解质二次电池中,上述正极合剂优选包含相对于上述正极活性物质总质量为 0.1 质量%以上 5.0 质量%以下的上述磷酸锂。

[0045] 利用本发明的非水电解质二次电池,正极合剂中磷酸锂的含量小于 0.1 质量%时,即使其它条件满足上述条件,也不能确保过充电时的安全性,不能获得添加磷酸锂的效果。另外,正极合剂中磷酸锂含有比例超过 5 质量%时,每单位体积的正极活性物质的添加量相应减少,电池容量降低,故不优选。

[0046] 另外,本发明的非水电解质二次电池中,上述非水电解质优选含有上述有机添加剂 0.1 质量%以上 5.0 质量%以下。

[0047] 利用本发明的非水电解质二次电池,在由选自联苯、环烷基苯化合物及具有邻接于苯环的季碳的化合物中的至少一种形成的有机添加剂的添加量小于 0.1 质量%时,即使其它条件满足上述条件,也不表现出添加有机添加剂的效果,与此相同,超过 5.0 质量%时,高温充电保存特性及充放电循环特性降低,故不优选。

[0048] 另外,本发明的非水电解质二次电池中,上述非水电解质中,作为上述环烷基苯化合物可以使用环己基苯,作为上述具有邻接于苯环的季碳的化合物可以使用叔戊基苯。另外,本发明的非水电解质二次电池中,上述非水电解质可以进一步含有碳酸亚乙烯酯 1.5 ~ 5 质量%。

具体实施方式

[0049] 以下,利用各种实施例及比较例详细地说明用于实施本发明的方式。但是,以下例示的实施例为例示用于将本发明的技术思路具体化的非水电解质二次电池的一例的实施例,没有将本发明限定于该实施例的意图,本发明在不脱离权利要求范围所示的技术思想的情况下可以进行各种变更。

[0050] [实施例 1 ~ 6]

[0051] 首先,对实施例 1 ~ 6 中共同使用的非水系二次电池的具体的制造方法进行说明。

[0052] [正极极板的制作]

[0053] 首先,通过在包含适当的各种组成的 Ni、Co、Mn 的硫酸盐水溶液中加入碳酸氢钠使碳酸盐共沉淀。其后,通过使这些共沉淀碳酸盐进行热分解反应而获得作为原料的氧化物的混合物。其次,使用碳酸锂 (Li_2CO_3) 作为锂源的初始原料,将氧化物的混合物和碳酸锂在研钵中混合,将获得的混合物在空气中烧成,合成规定的锂锰复合氧化物 (LiMn_2O_4) 以及各种组成的含有锂的镍钴锰复合氧化物的烧成体。

[0054] 其后,将合成的烧成体粉碎至平均粒径达 $10\ \mu\text{m}$,从而获得正极活性物质。需要说明的是,合成的烧成体中 Ni、Co、Mn 的含量利用 ICP(Inductively Coupled Plasma: 电感耦合等离子体) 发光分析法进行分析。需要说明的是,实施例 1 ~ 6 中使用的正

极活性物质分别为 LiMn_2O_4 (实施例 1)、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$: $\text{LiMn}_2\text{O}_4 = 6 : 4$ (实施例 2)、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$: $\text{LiMn}_2\text{O}_4 = 8 : 2$ (实施例 3)、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (实施例 4)、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (实施例 5) 及 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (实施例 6)。需要说明的是, 实施例 2 及 3 的混合比例为质量比 (以下, 在其它实施例及比较例中相同)。

[0055] 按这样制作的正极活性物质为 92 质量%、碳酸锂为 1 质量%、磷酸锂为 1 质量%、作为导电剂的碳粉末为 3 质量%、作为粘合剂的聚偏氟乙烯 (PVdF) 为 3 质量% 的方式进行混合, 在其中加入 N- 甲基吡咯烷酮 (NMP), 获得浆液状正极合剂。将获得的浆液状正极合剂利用刮刀涂布法涂布在厚度 $20\ \mu\text{m}$ 的铝箔的两面上后进行加热干燥, 使用压缩辊压缩并切成规定大小从而获得正极极板。

[0056] [负极极板的制作]

[0057] 按由石墨构成的负极活性物质为 97 质量%、作为增粘剂的羧甲基纤维素 (CMC) 为 2 质量%、作为粘合材料的丁苯橡胶 (SBR) 为 1 质量% 的比例进行混合, 在其中加入水, 获得浆液状的负极合剂。将浆液状负极合剂利用刮刀涂布法涂布在厚度 $12\ \mu\text{m}$ 的铜箔的两面上后进行加热干燥, 使用压缩辊压缩并切成规定大小从而获得负极极板。

[0058] 需要说明的是, 石墨的电位以 Li 为基准为 0.1V。另外, 正极极板及负极极板的活性物质的填充量以在作为设计基准的正极活性物质的电位中, 正极和负极的充电容量比 (负极充电容量 / 正极充电容量) 为 1.1 的方式进行调整。

[0059] [非水电解液的制备]

[0060] 在碳酸亚乙酯 (EC)、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸甲乙酯 (MEC)、碳酸亚乙烯酯 (VC)、叔戊基苯的混合溶剂中溶解 LiPF_6 来制备非水电解液。获得的非水电解液的组成为: 相对于总电解液质量的各自的质量比为 EC : 25%、DMC : 52%、MEC : 8%、VC : 2%、叔戊基苯 : 1%、 LiPF_6 : 12%。

[0061] [电池的制作]

[0062] 使用如上操作制作的正极极板、负极极板和非水电解液, 制作实施例 1 ~ 6 中的圆筒形的非水电解质二次电池 (容量 1500mAh、高度 65mm、直径 18mm)。需要说明的是, 在隔板中使用聚丙烯制微多孔膜。

[0063] [比较例 1 ~ 18]

[0064] 对于比较例 1 ~ 18 的电池, 在实施例 1 ~ 6 中的非水电解质二次电池中, 将在非水电解液中不添加叔戊基苯时制成的电池作为比较例 1 ~ 6 的电池, 将在正极合剂中不添加磷酸锂时制成的电池作为比较例 7 ~ 12 的电池, 在正极合剂中不添加碳酸锂时制成的电池作为比较例 13 ~ 18 的电池。需要说明的是, 比较例 1 ~ 6、比较例 7 ~ 12 及比较例 13 ~ 18 中使用的正极活性物质分别依次和实施例 1 ~ 6 的情况相同。

[0065] [比较例 19 及 20]

[0066] 比较例 19 ~ 20 的电池使用 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (比较例 19) 或 LiCoO_2 (比较例 20) 作为正极活性物质, 除此以外, 与实施例 1 ~ 6 的电池同样操作来制作。

[0067] [实施例 7 及 8]

[0068] 实施例 7 及 8 的电池使用和实施例 3 相同的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$: $\text{LiMn}_2\text{O}_4 = 8 : 2$ 作为正极活性物质, 将该正极活性物质在正极合剂中的含量设定为 0.1 质量% (实施例 7) 或 5.0 质量% (实施例 8), 除此以外, 与实施例 3 的电池同样操作来制作。

[0069] [实施例 9 及 10]

[0070] 实施例 9 及 10 的电池使用和实施例 3 相同的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$: $\text{LiMn}_2\text{O}_4 = 8 : 2$ 作为正极活性物质,将该正极活性物质和碳酸锂在正极合剂中的含量设定成与实施例 3 同样的含量,将正极合剂中的磷酸锂的含量设定为 0.1 质量% (实施例 9) 或 5.0 质量% (实施例 10),除此以外,与实施例 3 的电池同样操作来制作。

[0071] [实施例 11、12 及比较例 21]

[0072] 实施例 11、12 及比较例 21 的电池使用和实施例 3 相同的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$: $\text{LiMn}_2\text{O}_4 = 8 : 2$ 作为正极活性物质,将该正极活性物质、碳酸锂及磷酸锂在正极合剂中的含量设定成与实施例 3 同样的含量,将非水电解液中的叔戊基苯的含量设定为 0.1 质量% (实施例 11)、5.0 质量% (实施例 12) 及 7.0 质量% (比较例 21),除此以外,与实施例 3 的电池同样操作来制作。

[0073] [过充电试验]

[0074] 过充电试验按如下进行。对各电池,在 25°C 下以 $1\text{It} = 1500\text{mA}$ 的恒定电流进行充电,电池电压达到 4.2V 后,在 4.2V 的恒电压下充电至充电电流达到 $(1/50)\text{It} = 30\text{mA}$,成为满充电状态。其后,以 1300mA 的恒定电流值继续进行过充电,进行直到发烟、起火时判定为异常 (NG) 的过充电试验。过充电试验时不发烟、起火的情况判定为正常 (OK)。

[0075] [高温充电保存特性]

[0076] 高温充电保存特性用以下方法来测定。将各电池在 25°C 下以 $1\text{It} = 1500\text{mA}$ 的恒定电流进行充电,电池电压达到 4.2V 后,在 4.2V 的恒电压下充电至充电电流达到 $(1/50)\text{It} = 30\text{mA}$,成为满充电状态。其后,以 $1\text{It} = 1500\text{mA}$ 的恒定电流放电至电池电压为 2.75V,测定在其放电时流出的电荷量,设定为保存前容量。

[0077] 其后,再将各电池在 25°C 下以 $1\text{It} = 1500\text{mA}$ 的恒定电流进行充电,电池电压达到 4.2V 后,以 4.2V 的恒电压充电至充电电流达到 $(1/50)\text{It} = 30\text{mA}$,成为满充电状态后,在维持在 70°C 的恒温槽中保存 300 小时。其后,将各电池冷却到 25°C ,在 25°C 下以 $1\text{It} = 1500\text{mA}$ 的恒定电流使电池电压放电到 2.75V。测定并求出在其放电时流出的电荷量,设定为保存后容量,利用以下计算式求出高温充电保存特性值 (%)。

[0078] 高温充电保存特性值 (%) = (保存后容量 / 保存前容量) $\times 100$

[0079] [高温充放电循环特性]

[0080] 高温充放电循环特性用以下方法来测定。将各电池在维持在 70°C 的恒温槽中以 $1\text{It} = 1500\text{mA}$ 的恒定电流进行充电,电池电压达到 4.2V 后,以 4.2V 的低电压充电至充电电流达到 $(1/50)\text{It} = 30\text{mA}$,成为满充电状态,其后,以 $1\text{It} = 1500\text{mA}$ 的恒定电流使电池放电到电压成为 2.75V,测定在其放电时流出的电荷量并将其设定为高温时的第 1 循环的放电容量。然后,反复进行 350 循环这种充放电,按照以下计算式求出高温充放电循环特性值 (%)。

[0081] 高温充放电循环特性值 (%) = (第 350 循环的放电容量 / 第 1 循环的放电容量) $\times 100$

[0082] 对于上述测定的各测定结果,分别将实施例 1 ~ 6 及比较例 1 ~ 18 的测定结果示于表 1,将实施例 1 ~ 6、比较例 19 及 20 的测定结果示于表 2,将比较例 15、实施例 3、7 及 8 的测定结果示于表 3,将比较例 9、实施例 3、9 及 10 的测定结果示于表 4,进而,将比较例

3 及 21、实施例 3、11 及 12 的测定结果示于表 5。

[0083] [表 1]

[0084]

	正极	Mn 浓度 (质量 %)	碳酸锂 (质量 %)	磷酸锂 (质量 %)	戊基苯 (质量 %)	高温保存 (%)	过充电
实施例 1	LiMn_2O_4	61%	1.0	1.0	1.0	85	OK
实施例 2	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2:\text{LiMn}_2\text{O}_4=6:4$	36%	1.0	1.0	1.0	90	OK
实施例 3	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2:\text{LiMn}_2\text{O}_4=8:2$	27%	1.0	1.0	1.0	93	OK
实施例 4	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	19%	1.0	1.0	1.0	94	OK
实施例 5	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	17%	1.0	1.0	1.0	92	OK
实施例 6	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	11%	1.0	1.0	1.0	93	OK
比较例 1	LiMn_2O_4	61%	1.0	1.0	0	79	OK
比较例 2	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2:\text{LiMn}_2\text{O}_4=6:4$	36%	1.0	1.0	0	83	OK
比较例 3	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2:\text{LiMn}_2\text{O}_4=8:2$	27%	1.0	1.0	0	83	OK
比较例 4	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	19%	1.0	1.0	0	83	OK
比较例 5	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	17%	1.0	1.0	0	84	OK
比较例 6	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	11%	1.0	1.0	0	84	OK
比较例 7	LiMn_2O_4	61%	1.0	0	1.0	81	NG
比较例 8	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2:\text{LiMn}_2\text{O}_4=6:4$	36%	1.0	0	1.0	88	NG
比较例 9	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2:\text{LiMn}_2\text{O}_4=8:2$	27%	1.0	0	1.0	91	NG
比较例 10	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	19%	1.0	0	1.0	91	NG
比较例 11	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	17%	1.0	0	1.0	90	NG
比较例 12	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	11%	1.0	0	1.0	90	NG
比较例 13	LiMn_2O_4	61%	0	1.0	1.0	82	NG
比较例 14	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2:\text{LiMn}_2\text{O}_4=6:4$	36%	0	1.0	1.0	89	NG
比较例 15	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2:\text{LiMn}_2\text{O}_4=8:2$	27%	0	1.0	1.0	92	NG
比较例 16	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	19%	0	1.0	1.0	92	NG
比较例 17	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	17%	0	1.0	1.0	91	NG
比较例 18	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	11%	0	1.0	1.0	91	NG

[0085] 表 1 是汇总如下的电池的测定结果的表:Mn 浓度在 11 ~ 61 质量%的范围内、正极合剂中含有碳酸锂及磷酸锂并且在有机电解液中含有叔戊基苯的电池(实施例 1 ~ 6);在电解液中不含有叔戊基苯的电池(比较例 1 ~ 6);正极合剂中不含有磷酸锂的电池(比较例 7 ~ 12)及正极合剂中不含有碳酸锂的电池(比较例 13 ~ 18)。

[0086] 根据表 1 所示的测定结果可知,Mn 浓度在 11 ~ 61 质量%的范围内、正极合剂中含有碳酸锂及磷酸锂且在有机电解液中含有叔戊基苯的电池(实施例 1 ~ 6)的高温充电保存特性全部为 85%以上且过充电特性也良好,得到优异的结果。

[0087] 但是,Mn 浓度在 11 ~ 61 质量%的范围内但在电解液中不含有叔戊基苯的电池(比较例 1 ~ 6)的过充电特性良好,但高温充电保存特性比实施例 1 ~ 6 的电池低。同样,正极合剂中不含有磷酸锂的电池(比较例 7 ~ 12)中,除 LiMn_2O_4 (比较例 7)的情况外高温充电保存特性良好,但过充电特性均差。同样,正极合剂中不含有碳酸锂的电池(比较例 13 ~ 18)中,除 LiMn_2O_4 (比较例 13)的情况外高温充电保存特性良好,但过充电特性均差。

[0088] 由以上可知,只要至少正极活性物质中锰浓度在 11 ~ 61 质量%的范围内,正极合剂中含有碳酸锂及磷酸锂并且在有机电解液中含有叔戊基苯的电池可以获得高温充电保存特性及过充电特性均良好的结果。

[0089] [表 2]

[0090]

	正极	Mn 浓度 (质量 %)	碳酸锂 (质量 %)	磷酸锂 (质量 %)	戊基苯 (质量 %)	高温循环 (%)	过充电
实施例 1	LiMn_2O_4	61%	1.0	1.0	1.0	72	OK
实施例 2	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2:\text{LiMn}_2\text{O}_4=6:4$	36%	1.0	1.0	1.0	75	OK
实施例 3	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2:\text{LiMn}_2\text{O}_4=8:2$	27%	1.0	1.0	1.0	73	OK
实施例 4	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	19%	1.0	1.0	1.0	75	OK
实施例 5	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	17%	1.0	1.0	1.0	74	OK
实施例 6	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	11%	1.0	1.0	1.0	74	OK
比较例 19	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	6%	1.0	1.0	1.0	69	OK
比较例 20	LiCoO_2	0%	1.0	1.0	1.0	71	OK

[0091] 表 2 汇总了在正极合剂中含有碳酸锂及磷酸锂并且在有机电解液中含有叔戊基苯的情况下,改变正极活性物质中的锰浓度引起的高温充放电循环特性和过充电特性的测定结果。由表 2 所示的结果可知,在正极合剂中含有碳酸锂及磷酸锂且在有机电解液中含有叔戊基苯的电池中,与锰浓度无关,都可以得到过充电特性良好的结果,但锰浓度为 11% 以上(实施例 1~6)时高温充放电循环特性良好,锰浓度小于 11%(比较例 19)时高温充放电循环特性比实施例 1~6 的电池差。

[0092] 需要说明的是,正极活性物质中锰浓度为 0 质量%的比较例 20 的电池为本发明的主题以外的电池。另外,难以获得锰浓度 61% 以上的锂锰复合氧化物。由此可知,在正极合剂中含有碳酸锂及磷酸锂且在有机电解液中含有叔戊基苯的情况下,只要是用内插法得到的正极活性物质中的锰浓度为 10~61 质量%的电池,就可以获得高温保存特性(参照表 1)、高温充放电特性及过充电特性均优异的结果。

[0093] [表 3]

[0094]

	正极	碳酸锂 (质量 %)	磷酸锂 (质量 %)	戊基苯 (质量 %)	高温保存 (%)	过充电
比较例 15	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2:\text{LiMn}_2\text{O}_4=8:2$	0	1.0	1.0	92	NG
实施例 7	"	0.1	1.0	1.0	93	OK
实施例 3	"	1.0	1.0	1.0	93	OK
实施例 8	"	5.0	1.0	1.0	93	OK

[0095] 表 3 表示出了在正极活性物质为 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2:\text{LiMn}_2\text{O}_4=8:2$ (锰浓度=27 质量%)的情况下,在正极合剂中含有磷酸锂且在有机电解液中含有叔戊基苯时,改变正极合剂中碳酸锂含量时的高温充电保存特性及过充电特性的测定结果。由表 3 所示的结果可知,与正极合剂中是否含有碳酸锂无关,高温充电保持特性良好,但正极合剂中不含有碳酸锂的电池(比较例 15)的过充电特性差。

[0096] 另外,正极合剂中的碳酸锂含量在 0.1~5.0 质量%范围的电池(实施例 7、3 及 8)的高温充电保存特性没有产生实质性差异,由此可知,只要在正极合剂中添加碳酸锂 0.1 质量%以上就会产生添加效果。但是,碳酸锂不参与电极反应,因此即使添加超过 5.0 质量%的碳酸锂,由于电池外装罐内的体积有限制,因此需要相应减少正极活性物质的添加量。为此,正极合剂中的碳酸锂的添加量应设定为 5 质量%以下。

[0097] [表 4]

[0098]

	正极	碳酸锂 (质量%)	磷酸锂 (质量%)	戊基苯 (质量%)	高温保存 (%)	过充电
比较例 9	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2:\text{LiMn}_2\text{O}_4=8:2$	1.0	0	1.0	91	NG
实施例 9	"	1.0	0.1	1.0	93	OK
实施例 3	"	1.0	1.0	1.0	93	OK
实施例 10	"	1.0	5.0	1.0	93	OK

[0099] 表 4 示出了在正极活性物质为 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2:\text{LiMn}_2\text{O}_4=8:2$ (锰浓度 = 27 质量%) 的情况下,在正极合剂中含有碳酸锂且在有机电解液中含有叔戊基苯时,改变正极合剂中的磷酸锂含量时的高温充电保存特性及过充电特性的测定结果。由表 4 所示的结果可知,与正极合剂中是否含有磷酸锂无关,高温充电保持特性良好,但正极合剂中不含有磷酸锂的电池(比较例 9)的过充电特性差。

[0100] 另外,正极合剂中的磷酸锂含量在 0.1 ~ 5.0 质量%范围的电池(实施例 9、3 及 10)的高温充电保存特性没有产生实质性差异,由此可知,只要在正极合剂中添加磷酸锂 0.1 质量%以上就会产生添加效果。但是,磷酸锂不参与电极反应,因此即使添加超过 5.0 质量%的磷酸锂,由于电池外装罐内的体积有限制,因此需要相应减少正极活性物质的添加量。为此,正极合剂中的磷酸锂的添加量应设定为 5 质量%以下。

[0101] [表 5]

[0102]

	正极	碳酸锂 (质量%)	磷酸锂 (质量%)	戊基苯 (质量%)	高温循环 (%)	高温保存 (%)	过充电
比较例 3	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2:\text{LiMn}_2\text{O}_4=8:2$	1.0	1.0	0	71	83	OK
实施例 11	"	1.0	1.0	0.1	73	92	OK
实施例 3	"	1.0	1.0	1.0	73	93	OK
实施例 12	"	1.0	1.0	5.0	72	93	OK
比较例 21	"	1.0	1.0	7.0	68	84	OK

[0103] 表 5 表示出了在正极活性物质为 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2:\text{LiMn}_2\text{O}_4=8:2$ (锰浓度 = 27 质量%) 的情况下,在正极合剂中含有碳酸锂及磷酸锂时,改变有机电解液中的叔戊基苯的含量时的高温充放电循环特性、高温充电保存特性及过充电特性的测定结果。由表 5 所示的结果可知,与有机电解液中是否含有叔戊基苯无关,过充电特性良好,但在有机电解液中不含有叔戊基苯的电池(比较例 3)及有机电解液中的叔戊基苯含量为 7 质量%的电池(比较例 21)的高温充电保存特性差。需要说明的是,有机电解液中的叔戊基苯含量为 7 质量%的电池(比较例 21)的高温充放电特性也比实施例 11、3 及 12 的电池差。

[0104] 即,有机电解液中的叔戊基苯含量为 0.1 ~ 5 质量%范围的电池(实施例 11、3 及 12)的高温充放电循环特性及高温充电保存特性没有产生实质性差异,由此可知,只要在有机电解液中添加叔戊基苯 0.1 质量%以上就会产生添加效果。但是,有机电解液中的叔戊基苯的含量为 7.0 质量%的电池(比较例 7)的高温充电保存特性和有机电解液中不含叔戊基苯的电池(比较例 3)为相同程度,而且,高温充放电循环特性比有机电解液中不含叔戊基苯的电池差。因此,有机电解液中的叔戊基苯的添加量应设定为 5 质量%以下。

[0105] 汇总以上测定结果可知,作为非水电解质二次电池,只要具备通过电池内压的上升而工作的压敏式安全机构、使用含有锰元素 10 ~ 61 质量%的锂锰复合氧化物作为正极活性物质、正极合剂中含有碳酸锂和磷酸锂、且非水电解质中含有叔戊基苯,就可以获得高温充放电循环特性、高温充电保存特性为良好、进而过充电特性也良好的非水电解质二次

电池。

[0106] 该情况下,只要正极合剂中碳酸锂及磷酸锂的添加量均在 0.1 ~ 5 质量%的范围、且非水电解质中的叔戊基苯含量在 0.1 ~ 5 质量%的范围,就可以不降低电池容量地获得高温充放电循环特性、高温充电保存特性及过充电特性均良好的非水电解质二次电池。

[0107] 此外,作为正极活性物质使用的锂锰复合氧化物较廉价,因此可以获得廉价的非水电解质二次电池。

[0108] 需要说明的是,在上述实施方式中只例示了在正极合剂中添加了碳酸锂的例子,但使用碳酸钙替代碳酸锂也会产生同样的效果。同样,只例示了作为添加在有机电解液中的有机添加剂添加叔戊基苯的例子,但只要为选自联苯、环烷基苯化合物及具有邻接于苯环的季碳的化合物中的至少一种,就也会发挥同样效果。