



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101170201 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 03

(21) 申请号 200710180385. 4

(22) 申请日 2007. 10. 23

(30) 优先权数据

2006-290637 2006. 10. 26 JP

(73) 专利权人 日立麦克赛尔能源株式会社

地址 日本京都府

(72) 发明人 坂田英郎 喜多房次 石塚久美子

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

代理人 钟晶

要求 1-14、说明书第 8 页倒数第 1 段 - 第 17 页第 2 段, 实施例 1-4, 表 1、附图 6.

CN 1776938 A, 2006. 05. 24, 摘要、权利要求 1-7、说明书第 5 页第 1 段 - 第 8 页第 2 段, 第 9 页第 2-3 段, 第 12 页第 3-5 段及实施例 1、附图 1.

US 2006/0194118 A1, 2006. 08. 31, 摘要、权利要求 1-3、说明书第 0017-0025 段.

审查员 刘永欣

(51) Int. Cl.

H01M 10/40 (2006. 01)

H01M 4/02 (2006. 01)

H01M 4/58 (2006. 01)

H01M 4/48 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开 2001-176511 A, 2001. 06. 29, 摘要、权利要求 1-2, 11、说明书第 0011-0014, 0045-0050 段, 表 1、附图 1.

WO 2006/091019 A1, 2006. 08. 31, 摘要、权利

权利要求书 1 页 说明书 20 页 附图 2 页

(54) 发明名称

非水二次电池

(57) 摘要

提供一种在高容量下充放电循环特性以及储藏特性都优良的非水二次电池。该非水二次电池的特征是具备具有正极合剂层的正极、负极和非水电解质, 所述正极具有含有由 Mg、Ti、Zr、Ge、Nb、Al 和 Sn 中选出的至少一种的金属元素的含锂过渡金属氧化物作为活性物质, 所述正极合剂层的密度为 3.5g/cm³以上, 所述非水电解质含有在分子内具有 2 个以上腈基的化合物, 由此, 解决了上述课题。

1. 一种非水二次电池, 具备含有正极合剂层的正极、负极和非水电解质, 其特征在于, 所述正极使用 2 种平均粒径不同的含锂过渡金属氧化物作为活性物质,

所述正极合剂层的密度为 $3.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,

所述非水电解质含有在分子内具有 2 个以上腈基的化合物,

在 2 种平均粒径不同的含锂过渡金属氧化物中, 具有最小平均粒径的含锂过渡金属氧化物是用下述通式 (1) 表示的化合物, 具有最小平均粒径的含锂过渡金属氧化物以外的化合物是用下述通式 (2) 表示的化合物,



其中, 所述通式 (1)、(2) 中,

M^1 是 Co、Ni 或 Mn 中的至少一种过渡金属元素,

M^2 是 Mg 以及选自 Ti、Zr、Ge、Nb、Al 和 Sn 中的至少一种金属元素,

M^3 是 Li、 M^1 和 M^2 以外的元素,

且 $0.97 \leq x < 1.02$, $0.8 \leq y < 1.02$, $0.002 \leq z \leq 0.05$, $0 \leq v \leq 0.05$,

且 $0.97 \leq a < 1.02$, $0.8 \leq b < 1.02$, $0 \leq c \leq 0.02$, $0 \leq d \leq 0.02$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的非水二次电池, 其中, 在分子内具有 2 个以上腈基的化合物为二腈基化合物。

3. 根据权利要求 2 所述的非水二次电池, 其中, 二腈基化合物是用通式 NC-R-CN 表示的化合物, 其中 R 是碳原子数为 1-10 的直链或者支链的烃链。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的非水二次电池, 其中, 所使用的非水电解质中, 在分子内具有 2 个以上腈基的化合物的含量是非水电解质总量的 0.005 ~ 1 质量%。

5. 根据权利要求 3 所述的非水二次电池, 其中, 所使用的非水电解质中, 在分子内具有 2 个以上腈基的化合物的含量是非水电解质总量的 0.005 ~ 1 质量%。

非水二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高容量、具有优良的充放电循环特性,安全性等可靠性高的非水二次电池。

背景技术

[0002] 近年来,二次电池作为个人电脑或者手机等的电源,或者作为电动汽车或电力储存用的电源,已经成为必不可少的重要构成要素之一。

[0003] 特别的,在称为便携式计算机或便携信息终端(Personal Digital Assiatant)的移动通信用途中,要求更小型化、轻量化。但是因为液晶显示面板的背灯或图画控制所消耗的电力高,以及二次电池的容量目前还不够充分,因此,有难于系统紧凑化、轻量化的现状。特别在个人电脑中,随着通过搭载 DVD 等向多功能化发展,消耗的电力有增加的倾向。因此,急切要求电力容量,特别是单电池的电压在 3.3V 以上的放电容量的增大。

[0004] 进而,伴随着地球环境问题的日益突出,对没有气体排放或发出噪音的电动汽车也日益受到瞩目。最近,对于有效地利用在电池中蓄积刹车时产生的能量,或者使用在电池中蓄积的起动时的电能等,采用例如这些提高效率等的系统的混合型电动汽车(HEV)正受到广泛的关注。但是,目前的电池因为电力容量低,必须通过增加电池个数来提高电压,因此会使车内的空间变窄,会产生车体稳定性变差等问题。

[0005] 在二次电池中,使用非水电解液的二次锂电池因为电压高且质量轻、能期待高能量密度而受注目。特别在专利文献 1 中公开了以 LiCoO_2 为代表的含锂过渡金属氧化物作为正极活性物质,金属锂作为负极活性物质,使用该两种活性物质的二次锂电池因为具有 4V 以上的电动势,因此能期待实现高能量密度。

[0006] 但是,用目前的 LiCoO_2 作为正极活性物质,作为负极活性物质使用石墨等碳材料的 LiCoO_2 系二次电池,其充电终止电压通常在 4.2V 以下,该充电条件下的充电量停留在 LiCoO_2 的理论容量的约 6 成。通过将充电终止电压提高到高于 4.2V,尽管可以增加电力容量,但是伴随充电量的增加,会产生 LiCoO_2 的晶体结构破坏,充放电循环寿命变短,由于 LiCoO_2 的晶体结构变得缺乏稳定性,会有热稳定性降低等问题。

[0007] 为了解决该问题,进行了许多在 LiCoO_2 中添加不同金属元素的尝试(专利文献 2 ~ 5)。

[0008] 并且,也多次进行在 4.2V 以上的高电压领域中使用电池的尝试(专利文献 6 ~ 8)。

[0009] 专利文献 1:特开昭 55-136131 号公报

[0010] 专利文献 2:特开平 4-171659 号公报

[0011] 专利文献 3:特开平 3-201368 号公报

[0012] 专利文献 4:特开平 7-176202 号公报

[0013] 专利文献 5:特开 2001-167763 号公报

[0014] 专利文献 6:特开 2004-296098 号公报

[0015] 专利文献 7 :特开 2001-176511 号公报

[0016] 专利文献 8 :特开 2002-270238 号公报

发明内容

[0017] 今后,对于二次电池,除了要求迄今为止更高的高容量化,还要求比以前更高的高可靠性。通常,增加电极中的活性物质含量比例,或者通过提高电极密度,特别是正极合剂层密度,可以大大改善电池容量,但是,另一方面,这样的高容量化方法会有电池的储藏特性等的可靠性慢慢降低的问题。

[0018] 因而,为了响应高电力容量化的要求,期望的电池要满足这样的条件:在比 LiCoO_2 更高的电动势(电压范围)下,使用能够进行安全且可逆性良好的充放电的晶体结构的稳定材料,且即使进行正极合剂层的高密度化也能确保不产生在储藏时电池膨胀等的安全性。

[0019] 并且,目前的 LiCoO_2 正极活性物质电池如果放电终止电压比 3.2V 更高,则在放电末期因为电位降低大,不能完全放电,相对于充电的放电电量效率就会显著地降低。而且,因为不能完全放电, LiCoO_2 的晶体结构易于破坏,充放电循环寿命变短。该现象在上述的高电压区域更为显著。

[0020] 进而,在满充电时的终止电压达到 4.2V 以上的充电条件下,除了由正极活性物质的晶体结构的破坏引起的充放电循环寿命或热稳定性降低之外,由于正极活性物质的活性点的增加,电解液(溶剂)氧化分解,在正极表面上形成钝化膜,增加内部电阻,会有负荷特性变差的情况。

[0021] 鉴于上述情况,本发明的目的在于提供在高容量下具有优良的充放电循环特性和储藏特性的非水二次电池。

[0022] 为了实现上述目的而制成的本发明的非水二次电池是具备具有正极合剂层的正极、负极和非水电解质的非水二次电池,其特征在于,上述正极使用具有含有从 Mg、Ti、Zr、Ge、Nb、Al 和 Sn 中选出的至少一种金属元素的含锂过渡金属氧化物作为活性物质,上述正极合剂层的密度为 $3.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,上述非水电解质含有在分子内具有 2 个以上腈基的化合物。

[0023] 本发明的非水二次电池将用于正极的正极合剂层的密度设定为特定值以上,在提高正极合剂层中的正极活性物质的填充量的同时,通过使用在高电压的充电状态下也具有高稳定性、在正极活性物质中使用含有特定金属元素的含锂过渡金属氧化物,使在高电压下可以充电,由此达到高容量化。

[0024] 另外,正如上述所述本发明的非水二次电池中的正极活性物质由于具有优良的稳定性,因此即使反复地进行电池的充放电,也可以抑制正极活性物质的毁坏。由此,本发明的非水二次电池可以确保优良的充放电循环特性。

[0025] 进一步,本发明的非水二次电池虽然在非水电解质中含有在分子内具有 2 个以上腈基的化合物,但是使用的化合物作用于正极的表面,具有防止正极和非水电解质之间直接接触的功能,由此可以抑制正极和非水电解质之间的反应,控制伴随该反应而在电池内产生的气体。因此,本发明的非水二次电池可以通过因由上述的腈化合物产生的正极和非水电解质之间的反应抑制作用和使用高稳定性的正极活性物质而产生的作用之间互相发

挥功能,抑制充电状态下的电池例如在高温下储藏时的电池膨胀,提高其储藏特性。

[0026] 根据本发明,可以提供一种高容量、具有优良充放电循环特性和储藏特性的非水二次电池。本发明的非水二次电池,例如,可以进行正极电位以 Li 的基准电位达到 4.35 ~ 4.6V 这样的高电压充电,可适用于需要更高输出功率的用途中。

附图说明

[0027] 图 1 是以模式地表示本发明的非水二次电池的一个实施例,(a) 是其平面图,(b) 是其部分的纵截面图。

[0028] 图 2 是图 1 所示的非水二次电池的立体图。

[0029] 符号说明

[0030] 1 正极

[0031] 2 负极

[0032] 3 隔膜

具体实施方式

[0033] 本发明的非水二次电池是具有这样结构的电池,例如,将具有正极合剂层的正极和负极间隔隔膜而重叠,形成层叠结构的电极体,将该电极体或者进一步将电极体卷绕成为旋涡状而形成的卷绕结构的电极体等,与非水电解质一起封入到外装体内。

[0034] 在本发明的非水二次电池中,例如从电气特性或者容易操作角度来讲,非水电解质优选使用在有机溶剂等的非水系溶剂中让锂盐等的电解质盐溶解的非水溶剂系的电解液,但是只要是多聚物电解质、凝胶电解质就没有问题可以使用。

[0035] 对于非水电解质的溶剂没有特别的限定,可以举出例如,二甲基碳酸酯、二乙基碳酸酯、乙基甲基碳酸酯、甲基丙基碳酸酯等链状酯,碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸亚乙烯酯等介电常数高的环状酯,链状酯和环状酯的混合溶剂等,其中,特别适用以链状酯为主要溶剂的与环状酯的混合溶剂。

[0036] 另外,对于溶剂除了上述酯之外,还可以使用磷酸三甲酯等链状磷酸三酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,3-二氧戊烷、四氢呋喃、2-甲基-四氢呋喃、二乙基醚等醚类,腈类、二腈类、异氰酸酯类、含有卤素的溶剂等。进而,还可以使用胺系或亚胺系有机溶剂或者环丁砜等硫系有机溶剂等。

[0037] 作为在非水电解液的制备中溶解于溶剂中的电解质盐,例如能列举如 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{RfSO}_2)(\text{Rf}'\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{RfSO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ ($n \geq 2$)、 $\text{LiN}(\text{RfOSO}_2)_2$ (这里, Rf 和 Rf' 是氟代烷基) 等,它们可以单独使用,也可以 2 种以上同时使用。上述电解质盐中特别优选碳原子数为 2 以上的含氟有机锂盐。上述含氟有机锂盐负离子性大,且因为容易分离离子,所以容易溶于上述溶剂。非电解液中电解质盐的浓度没有特别限制,但是期望例如为 0.3mol/l 以上,更优选为 0.4 mol/l 以上,1.7mol/l 以下,更优选为 1.5mol/l 以下。

[0038] 另外,本发明中的非水电解液(非水电解质)必须是含有在分子内具有 2 个以上腈基的化合物。

[0039] 上述腈基化合物具有在电池充电中(特别是初期充电中)在正极活性物质的表

面上形成表面保护膜的功能,通过产生的表面保护膜抑制正极和非水电解质之间的直接接触。因此,具有在分子内含有 2 个以上腈基的化合物的非水电解质的本发明电池,在充电状态下例如可以在 85℃左右的高温下储藏,通过由上述的表面保护膜的抑制正极和非水电解质之间的直接接触的作用,抑制正极和非水电解质之间的反应,因此可以抑制由该反应引起的在电池内气体的产生。电池内由正极和非水电解质之间的反应所生成的气体是电池膨胀的原因,使得正负极之间的距离加大等,引起电池特性的下降,但是本发明的电池可以抑制由上述气体所引起的储藏时电池膨胀的发生,是具有优良储藏特性的电池。

[0040] 在分子内含有 2 个以上腈基的化合物可以列举出,例如,在分子内含有 2 个腈基的二腈基化合物、在分子内含有 3 个腈基的三腈基化合物等。在这些化合物中,上述作用(由在正极活性物质表面的表面保护膜的的形成而抑制正极和非水电解质之间反应的作用)从更好的角度出发,优选二腈基化合物(即、在分子内含有 2 个腈基的化合物),更优选通式 NC-R-CN (其中,R 是碳原子数为 1-10 的直链或者支链的烃链)表示的二腈基化合物。另外,上述一般式中的 R 更优选碳原子数为 1-10 的直链或者具有支链的亚烷基链。

[0041] 用上述一般式表示的二腈基化合物的具体例子,可以举出例如丙二腈、丁二腈、戊二腈、己二腈、1,4-二氰庚烷、1,5-二氰戊烷、1,6-二氰正己烷、1,7-二氰庚烷、2,6-二氰庚烷、1,8-二氰辛烷、2,7-二氰辛烷、1,9-二氰壬烷、2,8-二氰壬烷、1,10-二氰癸烷、1,6-二氰癸烷、2,4-二甲基戊二腈等。

[0042] 对于制备含有在分子内具有 2 个以上腈基的化合物的非水电解液的方法没有特别的限制,例如,在上述所示的溶剂中,按照常规的方法溶解在分子内具有 2 个以上腈基的化合物和上述示例的电解质盐。

[0043] 含有在分子内具有 2 个以上腈基的化合物的添加量从更有效地发挥由这些化合物的添加而产生的作用的角度出发,在非水电解液的全体中优选 0.005 质量%以上,更优选 0.01 质量%以上,特别优选 0.05 质量%以上。但是,如果在分子内含有 2 个以上腈基的化合物的添加量过多,虽然可以改善电池的储藏特性,但是充放电循环特性有降低的倾向,因此这些化合物的添加量在非水电解液的全体中优选 1 质量%以下,更优选 0.75 质量%以下,特别优选 0.5 质量%以下。

[0044] 进一步,在非水电解液(非水电解质)中也可以含有在分子内具有 2 个以上腈基的化合物以外的添加剂。像这样的添加剂可以举出非离子性的芳香族化合物。具体的可以举出,环己基苯、异丙基苯、叔丁基苯、叔戊基苯、辛基苯、甲苯、二甲苯等在芳香环上结合烷基的化合物;氟代苯、二氟代苯、三氟代苯、氯代苯等这样的在芳香环上结合卤素基团的化合物;苯甲醚、氟代苯甲醚、二甲氧基苯、二乙氧基苯等这样的在芳香环上结合烷氧基的化合物;邻苯二甲酸酯(邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二-2-乙基己基酯等)、安息香酸酯等芳香族羧酸酯;甲基苯基碳酸酯、丁基苯基碳酸酯、二苯基碳酸酯等具有苯基的碳酸酯;丙酸苯基酯;联苯等。其中优选在芳香环上结合烷基的化合物,特别优选使用环己基苯。

[0045] 这些芳香族化合物是可以在电池内的正极或负极的活性物质表面上形成皮膜的化合物。这些芳香族化合物可以单独使用 1 种,但是同时使用 2 种以上的话,能发挥更优良的效果,特别是通过将在芳香环上结合烷基的化合物和在比它低的电位下氧化的联苯等芳香族化合物同时使用,在提高电池的安全性上具有特别良好的效果。

[0046] 在非水电解液中含有芳香族化合物的方法没有特别的限定,但是作为一般的方法

是在组装电池前预先添加到非水电解液中。

[0047] 作为在非水电解液中的上述芳香族化合物的合适含量,例如从安全性考虑为 4 质量%以上,从负荷特性考虑为 10 质量%以下。同时使用 2 种以上的芳香族化合物时,其总量可以在上述范围内,特别在同时使用在芳香环上结合烷基的化合物和在比它低电位下氧化的化合物时,在芳香环上结合烷基的化合物在非水电解液中的含量为 0.5 质量%以上,更优选为 2 质量%以上,8 质量%以下,更优选为 5 质量%以下。另外,在比在上述芳香环上结合烷基的化合物更低电位下氧化的化合物在非水电解液中的含量为 0.1 质量%以上,更优选为 0.2 质量%以上,1 质量%以下,更优选为 0.5 质量%以下。

[0048] 进而,在非水电解液中,通过添加含有卤素的碳酸酯等有机卤素系溶剂、有机离子化合物、含氟有机锂盐、含磷系有机溶剂、含硅系有机溶剂、在上述分子中含有 2 个以上腈基的化合物以外的含氮有机化合物等的至少一种化合物,可以在电池初期充电时在正极活性物质的表面上形成表面保护膜。特别优选含氟碳酸酯等有机氟系溶剂、有机离子系溶剂、含氟有机锂盐等,具体的可以举出 F-DPC ($\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{OCH}_2\text{C}_2\text{F}_5$)、F-DEC ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_3$)、HFE7100 ($\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$)、丁基硫酸盐 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OSO}_2\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$)、甲基亚乙基硫酸盐 ($(-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-)\text{SO}_2$)、丁基砒 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_2\text{C}_4\text{H}_9$)、聚合物亚胺盐 ($-\text{N}(\text{Li})\text{SO}_2\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OSO}_2-$) (式中的 n 为 $2 \sim 100$)、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2)_2\text{NLi}$ 等。

[0049] 这样的添加剂可以分别单独使用,但是特别优选同时使用有机氟系溶剂和含氟有机锂盐。其添加量在非水电解质总量中为 0.1 质量%以上,更优选为 2 质量%以上,更优选为 5 质量%以上,30 质量%以下,更优选为 10 质量%以下。这是因为添加量太多则有电特性降低的可能,太少则难以形成良好的皮膜。

[0050] 通过对具有包含上述添加剂的非水电解液的电池进行充电(特别是高电压充电),在正极活性物质表面上形成含有 F 或 S 的表面保护膜。该表面保护膜可以是单独地含有 F 或 S 的制品,更优选是含有 F 和 S 两者的皮膜。

[0051] 在正极活性物质表面上形成的上述表面保护膜中的 S 原子的比例优选为 0.5 原子%以上,更优选 1 原子%以上,特别优选为 3 原子%以上。但是,正极活性物质表面的 S 原子比例太多的话,因为有电池的放电特性降低的倾向,其 S 原子比例优选为 20 原子%以下,优选为 10 原子%以下,更优选为 6 原子%以下。并且,在正极活性物质表面上形成的上述表面保护皮膜中 F 原子的比例优选为 15 原子%以上,更优选为 20 原子%以上,特别优选为 25 原子%以上。但是,正极活性物质的表面中 F 原子比例太多的话,因为有电池的放电特性降低的倾向,其 F 原子比例优选为 50 原子%以下,优选为 40 原子%以下,更优选为 30 原子%以下。

[0052] 此外,为了改善电池的充放电循环特性,优选在非水电解液中加入 $(-\text{OCH}=\text{CHO}-)\text{C}=\text{O}$ 、 $(-\text{OCH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}-)\text{C}=\text{O}$ 、 $(-\text{OC}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}-)\text{C}=\text{O}$ 等乙烯基碳酸酯或其衍生物;丁二烯基碳酸酯 $(-\text{OCH}_2-\text{CH}(-\text{CH}=\text{CH}_2)\text{O}-)\text{C}=\text{O}$ 这样的含有乙烯基的环状碳酸酯; $(-\text{OCH}_2-\text{CHF}\text{O}-)\text{C}=\text{O}$ 、 $(-\text{OCHF}-\text{CHF}\text{O}-)\text{C}=\text{O}$ 等氟取代亚乙基碳酸酯的至少一种。其添加量在非水电解液总量中期望为 0.1 质量%以上,更优选为 0.5 质量%以上,特别优选为 2 质量%以上。另外,上述添加剂的含量如果太多的话,因为有电池的负荷特性降低的倾向,因此其非水电解液总量中的含量为 10 质量%以下,更优选为 5 质量%以下,特别优选为 3 质量%以下。

[0053] 作为本发明中的非水电解质除上述的非水电解液以外,还可以使用凝胶状聚合物电解质。这样的凝胶状聚合物电解质相当于通过凝胶化剂凝胶化上述非水电解液的制品。非水电解液的凝胶化例如是使用聚偏氟乙烯、聚环氧乙烷、聚丙烯腈等直链状聚合物或其共聚物;用紫外线或电子束等活性光线照射进行的聚合物化的多官能单体(例如季戊四醇四丙烯酸酯、二三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、乙氧基季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇羟基五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯等四官能以上的丙烯酸酯和与上述丙烯酸酯一样的四官能以上的甲基丙烯酸酯等)等。但是,单体时,单体本身不是让电解液凝胶化的物质,而是将上述单体聚合物化的聚合物作为凝胶化剂来发挥作用。

[0054] 凝胶使用了上述多官能单体的非水电解液时,根据需要,作为聚合引发剂能使用例如苯甲酰类、安息香烷基醚类、二苯甲酮类、苯甲酰苯基膦氧化物类、乙酰苯类、噻吨酮类、蒽醌类等,进而还可以使用作为聚合引发剂的敏化剂的烷基胺类、氨基酯类等。

[0055] 并且,本发明中作为非水电解质,除了上述非水电解液或凝胶状聚合物电解质以外,还可以使用固体电解质。作为该固体电解质能使用无机系固体电解质、有机系固体电解质的任何一种。

[0056] 本发明的正极可以使用这样结构的正极,例如在集电体的单面或者两面上形成含有正极活性物质等的正极合剂层。

[0057] 本发明的正极合剂层的密度为 $3.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,优选为 $3.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,更优选为 $3.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。本发明的电池由于正极的正极合剂层能达到像上述那样的高密度,因此可以提高正极活性物质的填充量以达到高容量化。但是,如果正极合剂层的密度过高,由于非电解质润湿性的下降,其密度例如优选为 $4.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以下,更优选为 $4.4\text{g}/\text{cm}^3$ 以下,特别优选为 $4.2\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。

[0058] 另外,本说明书所说的正极合剂层的密度是通过下面的测定方法求得的价值。以规定面积切取正极,使用最小刻度 1mg 的电子天秤测定其重量,从该重量中减去集电体的重量计算出正极合剂层的重量。并且,用最小刻度为 $1\mu\text{m}$ 的千分尺测定 10 个点的正极总厚度,用该厚度减去集电体的厚度的值的平均值和面积算出正极合剂层的体积,用上述正极合剂层的重量除以其体积计算出正极合剂层的密度。

[0059] 正极合剂层所含有的正极活性物质的至少一部分是含有从 Mg、Ti、Zr、Ge、Nb、Al、Sn 中选出的至少一种金属元素的含锂过渡金属氧化物。含有上述的金属元素的含锂过渡金属氧化物因为其稳定性(特别是高电压的充电状态下的稳定性)良好,因此可以抑制反复进行电池充放电循环时的衰变等,通过使用所说的含锂过渡金属氧化物可以提高电池充放电循环特性。另外,含有上述金属元素的含锂过渡金属氧化物,因为提高了其稳定性,因此可以提高电池的储藏特性或者安全性等的可靠性。

[0060] 另外,正极活性物质在用下述的平均粒径测定法得到的粒度分布曲线中优选在比 d_{10} 和 d_{90} 的中点 d_M 更大的粒径中具有粒度频率峰值。作为具有像这样的粒度分布的正极活性物质优选使用 2 种以上平均粒径不同的含锂过渡金属氧化物。由于混合使用平均粒径大的含锂过渡金属氧化物和平均粒径小的含锂过渡金属氧化物,正极合剂层中在粒径大的含锂过渡金属氧化物之间的缝隙中,可以填充粒径小的含锂过渡金属氧化物,因此可以容易地形成像上述高密度的正极合剂层。

[0061] 本说明书中所说的含锂过渡金属氧化物的“平均粒径”是指求出的积分体积时体

积基准的积分率中 50% 径的值 (d_{50}) 的等量径, 其积分体积是从用日机装株式会社制激光粒度分析仪粒度分布测定装置「HRA9320」测出的粒度分布小的粒子算出的积分体积。同样的, d_{10} 为 10% 径, d_{90} 为 90% 径。上述的“平均粒径不同的 2 种以上的含锂过渡金属氧化物”如上所述在这些混合物粒度分布曲线中优选在比 d_{10} 和 d_{90} 的中点 d_m 更大的粒径中具有粒度频率峰值 (以下, 存在粒度频率峰值的粒径用 d_p 表示)。更优选 d_p/d_m 为 1.05 以上, 进一步优选 d_p/d_m 为 1.2 以上, 特别优选 d_p/d_m 为 1.3 以上。另外, 更优选 d_p/d_m 为 1.6 以下, 进一步优选为 1.5 以下, 特别优选为 1.45 以下。更优选在粒度分布曲线中存在两个以上的峰值, 例如, 同样是 $d_p/d_m = 1.3$ 时, 在粒度分布曲线上由于具有两个以上的峰值, 正极合剂层的密度提高 $0.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。再者, 像这样的粒度分布曲线时, 使用一般的峰值分割法分割大的粒径的粒子分布和小的粒径的粒子分布, 从其粒径和积分体积可以求出含锂过渡金属氧化物的各个平均粒径 (d_{50}) 和其混合比率。

[0062] 正极中使用的含锂过渡金属氧化物中, 具有最大的平均粒径的含锂过渡金属氧化物 (以下称为“正极活性物质 (A)”) 的平均粒径为 A, 具有最小的平均粒径的含锂过渡金属氧化物 (以下称为“正极活性物质 (B)”) 的平均粒径为 B 时, B 对 A 的比例 B/A 优选为 0.15 以上 0.6 以下。具有最大平均粒径的正极活性物质 (A) 的平均粒径和具有最小平均粒径的正极活性物质 (B) 的平均粒径之比在该范围时, 能更容易提高正极合剂层的密度。

[0063] 另外, 正极活性物质 (A) 中, 其平均粒径优选例如为 $5\mu\text{m}$ 以上, 更优选为 $8\mu\text{m}$ 以上, 更优选为 $11\mu\text{m}$ 以上。正极活性物质 (A) 的平均粒径太小的话, 正极合剂层的密度有难以提高的可能。反之, 正极活性物质 (A) 的平均粒径太大的话, 电池特性有降低的倾向, 因此其平均粒径例如优选为 $25\mu\text{m}$ 以下, 更优选为 $20\mu\text{m}$ 以下, 更优选为 $18\mu\text{m}$ 以下。

[0064] 此外, 正极活性物质 (B) 中, 其平均粒径例如优选为 $10\mu\text{m}$ 以下, 更优选为 $7\mu\text{m}$ 以下, 更优选为 $5\mu\text{m}$ 以下。正极活性物质 (B) 的平均粒径如果太大的话, 正极合剂层中, 在粒径大的含锂过渡金属氧化物粒子相互的间隙中难以填充正极活性物质 (B), 所以有难以提高正极合剂层的密度的情况。反之, 如果正极活性物质 (B) 的平均粒径太小的话, 因为小粒子间的空隙体积变大, 有难以提高密度的倾向, 因此其平均粒径优选例如 $2\mu\text{m}$ 以上, 更优选 $3\mu\text{m}$ 以上, 更优选为 $4\mu\text{m}$ 以上。

[0065] 本发明的正极活性物质像只有上述正极活性物质 (A) 和上述正极活性物质 (B) 时, 除了使用平均粒径不同的 2 种含锂过渡金属氧化物外, 也可以使用平均粒径不同的 3 种以上 (例如 3 种、4 种、5 种等) 的含锂过渡金属氧化物。使用 3 种以上平均粒径不同的含锂过渡金属氧化物时, 例如也可以将平均粒径在正极活性物质 (A) 的平均粒径和正极活性物质 (B) 的平均粒径之间的含锂过渡金属氧化物与正极活性物质 (A) 和 (B) 一起使用。

[0066] 正极具有的含锂过渡金属氧化物中, 平均粒径最小的正极活性物质 (B) 的含量例如优选为 5 质量% 以上, 更优选为 10 质量% 以上, 更优选为 20 质量% 以上。正极活性物质 (B) 以上述量含有的话, 容易埋入粒径大的含锂过渡金属氧化物粒子相互之间的间隙, 容易使正极合剂层高密度化。反之, 正极具有的含锂过渡金属氧化物中的正极活性物质 (B) 的含量太多的话, 因为难以提高正极合剂层的密度, 其含量例如优选为 60 质量% 以下, 更优选为 50 质量% 以下, 更优选为 40 质量% 以下。

[0067] 因而, 例如正极具有的含锂过渡金属氧化物只是上述正极活性物质 (A) 和正极活性物质 (B) 时, 全部含锂过渡金属氧化物中的正极活性物质 (A) 的含量希望例如 40 质

量%以上,优选为 50 质量%以上,更优选为 60 质量%以上,95 质量%以下,更优选为 90 质量%以下,更优选为 80 质量%以下。

[0068] 另外,正极具有的含锂过渡金属氧化物中,正极活性物质 (B) 虽然具有例如上述的平均粒径,但是像这样粒径小的含锂过渡金属氧化物例如在高电压下充电状态下,会成为稳定性变差、损害电池储藏特性、安全性等可靠性的原因。

[0069] 接着,本发明中使用 2 种以上平均粒径不同的含锂过渡金属氧化物时,优选至少在平均粒径最小的含锂过渡金属氧化物即正极活性物质 (B) 中,使用含有选自 Mg、Ti、Zr、Ge、Nb、Al 和 Sn 中至少一种金属元素 M^2 的含锂过渡金属氧化物。因此,提高了粒径小的正极活性物质 (B) 的稳定性,更进一步确实地提高充放电循环特性,另外,可以进一步提高电池的储藏特性或安全性等的可靠性。

[0070] 另外,使用 2 种以上平均粒径不同的含锂过渡金属氧化物时,在这些含锂过渡金属氧化物中,优选在平均粒径最小的正极活性物质 (B) 中包含上述金属元素 M^2 ,但是也优选正极活性物质 (B) 以外的含锂过渡金属氧化物 (具有最大平均粒径的正极活性物质 (A) 或具有与正极活性物质 (A) 和正极活性物质 (B) 不同平均粒径的含锂过渡金属氧化物) 也含有上述元素 M^2 。正极活性物质 (B) 以外的含锂过渡金属氧化物含有金属元素 M^2 时,由于提高了其稳定性 (特别是在高电压下充电状态的稳定性),因此能进一步提高例如电池的充放电循环特性或安全性等可靠性。

[0071] 作为正极活性物质 (B) 优选下述通式 (2) 表示的含锂过渡金属氧化物。



[0073] 这里,上述通式 (2) 中, M^1 是 Co、Ni 或 Mn 中的至少一种过渡金属元素, M^2 是选自 Mg、Ti、Zr、Ge、Nb、Al 和 Sn 中的至少一种金属元素, M^3 是 Li、 M^1 和 M^2 以外的元素,且 $0.97 \leq x < 1.02$, $0.8 \leq y < 1.02$, $0.002 \leq z \leq 0.05$, $0 \leq v \leq 0.05$ 。另外,z 更优选为 0.004 以上,更优选为 0.006 以上,并且优选不到 0.02,更优选不到 0.01。这是因为 z 如果太小的话,电池的充放电循环特性等的提高效果不充分,太大的话,会开始引起电池电特性的降低。

[0074] 此外,作为正极活性物质 (B) 以外的含锂过渡金属氧化物 (包括正极活性物质 (A)) 优选下述通式 (3) 表示的含锂过渡金属氧化物。



[0076] 这里,上述通式 (3) 中, M^1 、 M^2 和 M^3 是选自和上述通式 (2) 相同的元素, $0.97 \leq a < 1.02$, $0.8 \leq b < 1.02$, $0 \leq c \leq 0.02$, $0 \leq d \leq 0.02$ 。另外, M^1 、 M^2 和 M^3 是选自和上述通式 (2) 相同的元素,但是选择的元素种类和构成比例可以是每种平均粒径不同的活性物质各不相同。例如,可以是这样的组合,正极活性物质 (B) 中, M^2 是 Mg、Ti、Al,另外正极活性物质 (A) 中, M^2 为 Mg、Ti。但是如该例子所示,优选 M^2 中至少有一种共同的元素,更优选 M^2 中共同的元素为 2 种以上,更优选为 3 种以上。

[0077] 另外,正极活性物质 (A) 时,c 更优选为 0.0002 以上,更优选 0.001 以上,更优选不到 0.005,更优选不到 0.0025。并且,正极活性物质 (A) 时,d 更优选 0.0002 以上,更优选 0.001 以上,更优选为不到 0.005,更优选为不到 0.0025。这是因为正极活性物质 (A) 的粒径大, M^2 等的添加量即使很少也能产生效果,但是太多的话有电池的电特性降低的倾向。

[0078] 含锂过渡金属氧化物优选以 Co 和 / 或 Ni 为过渡金属元素的主要成分,例如 Co 和 Ni 的合计量在含锂过渡金属氧化物含有的全部过渡金属元素中优选为 50 摩尔%以上。

[0079] 并且,含锂过渡金属氧化物中 Co 比例越高,能提高正极合剂层的密度,因此是优选的。例如上述通式 (2) 和上述通式 (3) 中的过渡金属元素 M^1 中的 Co 的比例优选为 30 摩尔%以上,更优选为 65 摩尔%以上,更优选为 95 摩尔%以上。

[0080] 上述通式 (2) 中 x 和上述通式 (3) 中 a 会根据电池的充放电而变化,但是在制造电池时优选 0.97 以上、不到 1.02。x 和 a 更优选为 0.98 以上,更优选为 0.99 以上,更优选为 1.01 以下,更优选为 1.00 以下。

[0081] 上述通式 (2) 中 y 和上述通式 (3) 中 b 优选 0.8 以上,更优选 0.98 以上,更优选为 0.99 以上,优选为不到 1.02,更优选为不到 1.01,更优选为不到 1.0。

[0082] 上述通式 (2) 表示的正极活性物质 (B) 和上述通式 (3) 表示的正极活性物质 (B) 以外的含锂过渡金属氧化物,为了更有效地提高电池的安全性,作为 M^2 优选含有 Mg。而且,上述通式 (2) 表示的正极活性物质 (B) 和上述通式 (3) 表示的正极活性物质 (B) 以外的含锂过渡金属氧化物,作为 M^2 优选含有 Mg 和选自 Ti、Zr、Ge、Nb、Al 和 Sn 中的至少一种金属元素,此时,更能提高高电压下充电状态的这些含锂过渡金属氧化物的稳定性。

[0083] 另外,正极活性物质 (B) 中,从通过含有 Mg 能更有效地发挥效果来考虑,其含量例如相对于 M^1 (例如 Co) 的含量,优选为 0.1 摩尔%以上,更优选为 0.15 摩尔%以上,更优选为 0.2 摩尔%以上。

[0084] 此外,正极活性物质 (B) 含有 Ti、Zr、Ge 或 Nb 时,从通过含有这些元素会更有效地发挥上述效果的观点考虑,其合计量相对于 M^1 (例如 Co) 的含量,优选为 0.05 摩尔%以上,更优选为 0.08 摩尔%以上,更优选为 0.1 摩尔%以上。进而,正极活性物质 (B) 在含有 Al 或 Sn 时,从含有它们能更有效地发挥上述效果来考虑,其合计量相对于 M^1 (例如 Co) 的含量,优选为 0.1 摩尔%以上,更优选为 0.15 摩尔%以上,更优选为 0.2 摩尔%以上。

[0085] 但是,正极活性物质 (B) 中, Mg 的含量太多的话,有电池的负荷特性降低的倾向,因此,其含量例如相对于 M^1 (例如 Co) 的含量,优选为不到 2 摩尔%,更优选为不到 1 摩尔%,更优选为不到 0.5 摩尔%,特别优选不到 0.3 摩尔%。

[0086] 此外,正极活性物质 (B) 中,选自 Ti、Zr、Ge、Nb、Al 和 Sn 中的至少一种金属元素的含量太多的话,提高电池容量的效果变小。因此,正极活性物质 (B) 含有 Ti、Zr、Ge 或 Nb 时,其合计量相对于 M^1 (例如 Co) 的含量,优选为不到 0.5 摩尔%,更优选为不到 0.25 摩尔%,更优选为不到 0.15 摩尔%。并且,正极活性物质 (B) 含有 Al 或 Sn 时,其合计量相对于 M^1 (例如 Co) 的含量,优选为不到 1 摩尔%,更优选为不到 0.5 摩尔%,更优选为不到 0.3 摩尔%。

[0087] 进而,正极活性物质 (A) 中,从含有 Mg 能更有效地发挥效果来考虑,其含量例如相对于 M^1 (例如 Co) 的含量,优选为 0.01 摩尔%以上,更优选为 0.05 摩尔%以上,更优选为 0.07 摩尔%以上。

[0088] 另外,正极活性物质 (A) 含有 Ti、Zr、Ge 或 Nb 时,从通过含有这些元素会更有效地发挥上述效果的观点考虑,其合计量相对于 M^1 (例如 Co) 的含量,优选为 0.005 摩尔%以上,更优选为 0.008 摩尔%以上,更优选为 0.01 摩尔%以上。进而,正极活性物质 (A) 含有 Al 或 Sn 时,从通过含有这些元素会更有效地发挥上述效果的观点考虑,其合计量相对于 M^1 (例如 Co) 的含量,优选为 0.01 摩尔%以上,更优选为 0.05 摩尔%以上,更优选为 0.07 摩尔%以上。

[0089] 但是,正极活性物质(A)中,Mg的含量太多的话有电池的负荷特性降低的倾向,因此其含量例如相对于 M^1 (例如Co)的含量,优选为不到0.5摩尔%,更优选为不到0.2摩尔%,更优选为不到0.1摩尔%。

[0090] 此外,正极活性物质(A)中,选自Ti、Zr、Ge、Nb、Al和Sn中的至少一种金属元素的含量太多的话,提高电池容量的效果就会变小。因此,正极活性物质(A)含有Ti、Zr、Ge或Nb时,其合计量相对于 M^1 (例如Co)的含量,优选为不到0.3摩尔%,更优选为不到0.1摩尔%,更优选为不到0.05摩尔%。另外,正极活性物质(A)含有Al或Sn时,其合计量相对于 M^1 (例如Co)的含量,优选为不到0.5摩尔%,更优选为不到0.2摩尔%,更优选为不到0.1摩尔%。

[0091] 此外,使用正极活性物质(A)和正极活性物质(B)以外的含锂过渡金属氧化物时,该含锂过渡金属氧化物中,从含有Mg能更有效地发挥效果来考虑,其含量例如相对于 M^1 (例如Co)的含量,优选为0.01摩尔%以上,更优选为0.05摩尔%以上,更优选为0.07摩尔%以上。

[0092] 另外,正极活性物质(A)和正极活性物质(B)以外的含锂过渡金属氧化物在含有Ti、Zr、Ge或Nb时,从含有它们能更有效地发挥上述效果来考虑,其合计量相对于 M^1 (例如Co)的含量,优选为0.005摩尔%以上,更优选为0.008摩尔%以上,更优选为0.01摩尔%以上。进而,正极活性物质(A)和正极活性物质(B)以外的含锂过渡金属氧化物在含有Al或Sn时,从含有它们能更有效地发挥上述效果来考虑,其合计量相对于 M^1 (例如Co)的含量,优选为0.01摩尔%以上,更优选为0.05摩尔%以上,更优选为0.07摩尔%以上。

[0093] 但是,正极活性物质(A)和正极活性物质(B)以外的含锂过渡金属氧化物中,由于Mg的含量太多的话有电池的负荷特性降低的倾向,因此其含量例如相对于 M^1 (例如Co)的含量,优选为不到2摩尔%,更优选为不到1摩尔%,更优选为不到0.5摩尔%,特别优选为不到0.3摩尔%。

[0094] 此外,正极活性物质(A)和正极活性物质(B)以外的含锂过渡金属氧化物中,如果选自Ti、Zr、Ge、Nb、Al和Sn中的至少一种金属元素的含量太多的话,提高电池容量的效果变小。因此,正极活性物质(A)和正极活性物质(B)以外的含锂过渡金属氧化物在含有Ti、Zr、Ge或Nb时,其合计量相对于 M^1 (例如Co)的含量,优选为不到0.5摩尔%,更优选为不到0.25摩尔%,更优选为不到0.15摩尔%。此外,正极活性物质(A)和正极活性物质(B)以外的含锂过渡金属氧化物在含有Al或Sn时,其合计量相对于 M^1 (例如Co)的含量,优选为不到1摩尔%,更优选为不到0.5摩尔%,更优选为不到0.3摩尔%。

[0095] 正极活性物质(B)和其他含锂过渡金属氧化物中,金属元素 M^2 的含有方式没有特别限制,例如可以存在于其粒子上,可以均匀地固溶分散在活性物质内,可以在活性物质的内部具有浓度分布地偏聚,也在表面上形成化合物层,但是优选均匀地固溶分散。

[0096] 表示正极活性物质(B)和其他含锂过渡金属氧化物的上述通式(2)和上述通式(3)中的元素 M^3 是Li、 M^1 和 M^2 以外的元素。正极活性物质(B)和其他含锂过渡金属氧化物可以在不损害本发明效果的范围内含有 M^3 ,也可以不含 M^3 。

[0097] 作为元素 M^3 ,例如能列举出Li以外的碱金属(Na、K、Rb等)、Mg以外的碱土类金属(Be、Ca、Sr、Ba等)、IIIA族金属(Sc、Y、La等)、Ti、Zr以外的IVA族金属(Hf等)、Nb以外的Va族金属(V、Ta等)、VIA族金属(Cr、Mo、W等)、Mn以外的VIIB族金属(Tc、Re

等)、Co、Ni 以外的 VIII 族金属 (Fe、Ru、Rh 等)、Ib 族金属 (Cu、Ag、Au 等)、Zn、Al 以外的 IIb 族金属 (B、Ca、In 等)、Sn、Pb 以外的 IVb 族金属 (Si 等)、P、Bi 等。

[0098] 另外,金属元素 M^2 虽然能提高含锂过渡金属氧化物的稳定性,但是其含量太多的话,有损害 Li 离子的吸藏 / 放出的作用,因而有降低电池特性的情况。具有最小平均粒径的正极活性物质 (B) 其粒径小,稳定性更低,因而优选稳定化元素 M^2 的含量较高,并且正极活性物质 (B) 因为粒径小,表面积大,活性高,即使含有 M^2 ,对 Li 离子的吸藏 / 放出作用的影响也小。

[0099] 与此相对,粒径较大的含锂过渡金属氧化物 (正极活性物质 (B) 以外的含锂过渡金属氧化物) 因为比正极活性物质 (B) 的稳定性高,没有必要象正极活性物质 (B) 那样含有 M^2 ,但是另一方面,由于比正极活性物质 (B) 的表面积小,活性低,因而易于通过含有 M^2 来损害 Li 离子的吸藏 / 放出作用。

[0100] 因此,具有最小平均粒径的正极活性物质 (B) 的金属元素 M^2 的含量优选比正极活性物质 (B) 以外的含锂过渡金属氧化物的 M^2 的含量多。

[0101] 即,上述通式 (2) 中 z 和上述通式 (3) 中的 c 优选满足 $z > c$ 的关系。 z 更优选为 c 的 1.5 倍以上,更优选为 2 倍以上,特别优选为 3 倍以上。另一方面, z 比 c 大太多的话,有电池的负荷特性降低的倾向,因而 z 更优选为不到 c 的 5 倍,更优选为不到 4 倍,特别优选为不到 3.5 倍。

[0102] 作为正极中的含锂过渡金属氧化物,在使用具有 3 种以上的平均粒径的含锂过渡金属氧化物时,具有最小平均粒径的正极活性物质 (B) 以外的含锂过渡金属氧化物中,在具有最大平均粒径的正极活性物质 (A) 和它以外的含锂过渡金属氧化物之间,对 M^2 的含量关系没有特别限制,可以是前者含有更多的 M^2 ,也可以是后者含有更多的 M^2 ,也可以两者含有的 M^2 的量相同。更优选的是,平均粒径越小的含锂过渡金属氧化物的 M^2 的含量越多的形态。即,例如使用具有 3 种平均粒径的含锂过渡金属氧化物时,具有最小平均粒径的正极活性物质 (B) 的 M^2 的含量最多,其次,具有正极活性物质 (A) 和正极活性物质 (B) 之间的平均粒径的含锂过渡金属氧化物的 M^2 含量较多,具有最大平均粒径的正极活性物质 (A) 的 M^2 的含量最少,这是更优选的。

[0103] 此外,使用 2 种以上平均粒径不同的含锂过渡金属氧化物时,可以是平均粒径不同的含锂过渡金属氧化物相互之间具有相同的组成,也可以是每个平均粒径不同的含锂过渡金属氧化物都具有不同的组成。例如,含锂过渡金属氧化物是具有最小平均粒径的正极活性物质 (B) 和具有最大平均粒径的正极活性物质 (A) 时,可以是正极活性物质 (A) 是 $\text{LiCo}_{0.998}\text{Mg}_{0.0008}\text{Ti}_{0.0004}\text{Al}_{0.0008}\text{O}_2$,正极活性物质 (B) 是 $\text{LiCo}_{0.334}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Mg}_{0.0024}\text{Ti}_{0.0012}\text{Al}_{0.0024}\text{O}_2$ 这样的组合。

[0104] 上述正极活性物质 (含锂过渡金属氧化物) 是通过特定的合成工艺和特定的电池制造步骤形成的。例如,含有 Co 作为过渡金属元素 M^1 的含锂过渡金属氧化物,为了获得不同的粒径的制品,一般是在 Co 的酸性水溶液中滴加 NaOH 等碱,沉淀得到 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 。为了获得均匀的沉淀而和其他种元素制成共沉淀化合物后,烧成制得 Co_3O_4 。通过控制沉淀时间,可以控制沉淀粒径,此时的沉淀物粒径也是烧成后的 Co_3O_4 的粒径的支配因素。

[0105] 正极活性物质的合成中必须选择特定的混合条件、烧成温度、烧成气氛、烧成时间、起始原料和特定的电池制造条件。正极活性物质合成的混合条件是例如优选在原料粉

末中加入乙醇或水,用行星磨混合 0.5 小时以上,更优选乙醇和水以 50 : 50 的容积比,用行星磨混合 20 小时以上。通过该混合步骤,原料粉末被充分的粉碎、混合,制备成均匀的分散液。用喷雾干燥器等在保持均匀性下干燥分散液。优选的烧成温度是 750 ~ 1050℃,更优选的烧成温度为 950 ~ 1030℃。并且,优选的烧成气氛是在空气中。优选的烧成时间为 10 ~ 60 小时,更优选的烧成时间为 20 ~ 40 小时。

[0106] 关于上述正极活性物质,作为 Li 源优选为 Li_2CO_3 ,作为 Mg、Ti、Ge、Zr、Nb、Al、Sn 等不同金属源优选这些金属的硝酸盐、氢氧化物或 1 μm 以下粒径的氧化物,使用氢氧化物的共沉淀体因为容易地将不同种元素均匀分散在活性物质中,更优选。

[0107] 正极合剂层中正极活性物质中的金属元素量是通过感应耦合等离子体 (ICP) 分析测定各元素量来求出的。此外, Li 量可以使用其他原子吸收等来测定。另外,通常,在电极 (正极) 的状态下,在粒径不同的正极活性物质中分别分离大粒径的活性物质粒子和小粒径的活性物质粒子,来测定元素量是比较困难的。因此,混合量可以以已知的活性物质混合物作为标准,用 EPMA (电子探针分析装置) 等进行小粒径的粒子和大粒径的粒子中元素的含量和含量之比的比较。此外,用 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 等处理电极 (正极),将活性物质从电极剥离,沉淀粒子,清洗、干燥后,测定获得的粒子的粒度分布,进行粒度分布的峰分离,在判断具有 2 种以上的粒度时,也可以将大粒径的粒子和小粒径的粒子分级,用 ICP 对各粒子群的点测定元素量。

[0108] 另外,本说明书中,为了测定正极活性物质中的金属元素量的 ICP 分析中,采用的方法是,精确称量约 5g 的活性物质,加入 200ml 的烧杯中,再加入 100ml 王水,加热浓缩到液量约为 20 ~ 25ml,冷却后,用 Advantec (Advantec MFS) 公司制造的定量滤纸 “No. 5B” 分离固形物,将滤液和洗液加入 100ml 量瓶中定容稀释后,使用 Nippon Jarrell-Ash 有限公司制造的顺序型 ICP 分析装置 “IPIS1000” 来测定。

[0109] 正极合剂层所具有的上述平均粒径不同的 2 种以上的含锂过渡金属氧化物中,具有最小平均粒径的含锂过渡金属氧化物中用上述 ICP 分析的选自 Mg、Ti、Zr、Ge、Nb、Al 和 Sn 中的至少一种金属元素的含量比例为 (I),具有最小平均粒径的含锂过渡金属氧化物以外的含锂过渡金属氧化物中用上述 ICP 分析的选自 Mg、Ti、Zr、Ge、Nb、Al 和 Sn 中的至少一种金属元素中和上述含量比例 (I) 相关金属元素同样的金属元素的含量比例为 (II),则二者之比 (I)/(II) 是和上述通式 (2) 中 z 和上述通式 (3) 中的 c 的关系相当, (I)/(II) 的值更优选为 1.5 以上,更优选为 2 以上,特别优选为 3 以上。另一方面, z 比 c 太多的话,因为有电池的负荷特性降低的倾向, (I)/(II) 的值更优选不到 5,更优选不到 4,特别优选不到 3.5。

[0110] 正极例如用下面的方法制造。首先,在正极活性物质的含锂过渡金属氧化物中根据需要添加导电助剂 (例如石墨、碳黑、乙炔黑等),进而添加粘合剂 (例如聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯等),制备正极合剂。使用溶剂将该正极合剂制成糊状 (另外,粘合剂也可以预先溶于溶剂中再和正极活性物质等混合),制备含有正极合剂的糊剂。在铝箔等制得的正极集电体上涂布得到的含有正极合剂的糊剂,干燥,形成正极合剂层,根据需要经过压延步骤制得正极。另外,在正极活性物质中使用 2 种以上平均粒径不同的含锂过渡金属氧化物 (例如,正极活性物质 (A) 和正极活性物质 (B)) 时,将这些含锂过渡金属氧化物以一定的质量比混合,并将在这些混合物中添加了上述导电助剂和粘合剂调制成的正极合剂供给到后续

的步骤中就可以。但是,正极的制造方法可以不限于上述列举的方法,也可以是其他方法。

[0111] 正极合剂层的厚度例如优选为 $30 \sim 200 \mu\text{m}$ 。并且正极中使用的集电体的厚度例如优选为 $8 \sim 20 \mu\text{m}$ 。

[0112] 接着,正极合剂层中,活性物质即含锂过渡金属氧化物的含量为 96 质量%以上,更优选为 97 质量%以上,更优选为 97.5 质量%以上,99 质量%以下,更优选为 98 质量%以下。并且,正极合剂层中的粘合剂的含量例如为 1 质量%以上,更优选为 1.3 质量%以上,更优选为 1.5 质量%以上,4 质量%以下,更优选为 3 质量%以下,更优选为 2 质量%以下。接着,正极合剂层中的导电助剂的含量例如为 1 质量%以上,更优选为 1.1 质量%以上,更优选为 1.2 质量%以上,3 质量%以下,更优选为 2 质量%以下,更优选为 1.5 质量%以下。这是因为正极合剂层中的活性物质的比例少的话,难于实现高容量化,正极合剂层的密度也难于提高,另一方面如果太多的话,电阻变高,有损害正极的形成性的情况。另外,如果正极合剂层中的粘合剂的含量太多,则高容量化变得困难,如果太少,与集电体的粘合性降低,有出现电极粉化脱落等可能性,因此上述适合组成是优选的。进而,正极合剂层中的导电助剂的含量太多的话,正极合剂层的密度很难充分地提高,高容量化变得困难,太少的话不能很好的导电,会导致电池的充放电循环特性和负荷特性的降低。

[0113] 本发明的非水二次电池只要具有上述非水电解质和上述正极,其他结构要素和结构没有特别限制,可以适用目前公知的非水二次电池中采用的各种结构要素和结构。

[0114] 作为负极的负极活性物质,只要是能够掺杂或能脱掺杂锂离子的物质即可,例如能列举有石墨、热分解碳类、焦炭类、玻璃状碳类、有机高分子化合物的烧成体、内消旋碳微珠、碳纤维、活性炭等碳材料。也能使用 Si、Sn、In 等合金或能在和 Li 接近的低电位下充放电的 Si、Sn 等氧化物、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 等 Li 和 Co 的氮化物等化合物作为负极活性物质。进而,也可以是用和 Li 合金化得到的金属或氧化物等置换石墨的一部分。使用石墨作为负极活性物质时,因为满充电时的电压能在以 Li 基准约为 0.1V,在电池电压下加上 0.1V 的电压下能简便地计算正极的电位,因而容易控制正极的充电电位,是优选的。作为石墨的形态例如优选 002 面的面间距 (d_{002}) 为 0.338nm 以下。这是因为结晶性高的石墨,负极(后述的负极合剂层)容易达到高密度。但是, d_{002} 太大的话,高密度的负极会有放电特性和负荷特性降低的可能,因此 d_{002} 优选为 0.335nm 以上,更优选为 0.3355nm 以上。

[0115] 此外,石墨的 c 轴方向的结晶体尺寸 (L_c) 优选为 70nm 以上,更优选为 80nm 以上,更优选为 90nm 以上。这是因为 L_c 越大,充电曲线平坦,容易控制正极电位,并且增大容量。另一方面, L_c 太大的话,高密度负极时会有电池容量降低的倾向,因而优选 L_c 不到 200nm。

[0116] 进而,石墨的比表面积优选为 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上,更优选为 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上,更优选为 $2\text{m}^2/\text{g}$ 以上,并且优选为 $6\text{m}^2/\text{g}$ 以下,更优选为 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以下。石墨的比表面积没有大到一定程度的话特性有降低的倾向,另一方面太大的话容易产生和非水电解质的反应的影响。

[0117] 负极中使用的石墨优选以天然石墨作原料的产品,从高容量化考虑更优选混合表面晶体性不同的 2 种以上的石墨。天然石墨因为便宜且高容量,由此可以制成在成本方面上好的负极。通常的天然石墨由于负极的高密度化,电池容量容易降低,但是混合由表面处理表面的晶体性降低的石墨来使用,能减小电池容量的降低。

[0118] 石墨的表面的晶体性可以通过拉曼光谱分析来判断。在波长为 514.5nm 的氩激光下激发石墨时拉曼光谱的 R 值 ($R = I_{1350}/I_{1580}$ (1350cm^{-1} 附近的拉曼强度和 1580cm^{-1} 附近的

拉曼强度之比)) 如果为 0.01 以上,则表面晶体性比天然石墨稍低一些。因此,作为因表面处理而表面的晶体性降低的石墨优选使用例如 R 值为 0.01 以上,更优选 0.1 以上,0.5 以下,更优选为 0.3 以下,更优选为 0.15 以下的制品。为了使负极高密度化,上述表面的晶体性降低的石墨含量比例优选为 100 质量%,但是为了防止电池容量的降低,优选为全部石墨中的 50 质量%以上,更优选为 70 质量%以上,特别优选为 85 质量%以上。

[0119] 并且,石墨的平均粒径太小的话,不可逆的容量变大,因此,优选为 $5\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $12\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $18\mu\text{m}$ 以上。并且,从负极的高密度化考虑,石墨的平均粒径优选为 $30\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $25\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $20\mu\text{m}$ 以下。

[0120] 负极可以采用例如下面方法来制造。在上述负极活性物质中根据需要加入粘合剂等,混合,制备负极合剂,将其分散在溶剂中,制成糊剂。另外,粘合剂优选为预先溶解在溶剂中,再和负极活性物质等混合。在铜箔等制得的负极集电体上涂布上述含有负极合剂的糊剂,干燥,形成负极合剂层,经过加压处理步骤能获得负极。另外,负极的制造方法不限于上述方法,也可以采用其他方法。

[0121] 另外,负极合剂层的密度(加压处理步骤后的密度)优选为 $1.70\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,更优选为 $1.75\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。根据石墨的理论密度,负极合剂层的密度的上限为 $2.1\sim 2.2\text{g}/\text{cm}^3$,但是从和非水电解质的亲和性考虑,负极合剂层的密度更优选为 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以下,更优选为 $1.9\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。另外,上述加压处理步骤中,因为更均匀地加压负极,优选实施比一次加压处理更多次的加压处理。

[0122] 在负极中使用的粘合剂没有特别限制,但是从提高活性物质比例而增大容量的观点考虑,优选使用量极少,从这样的理由,在水中具有溶解或分散性质的水系树脂和橡胶系树脂的混合物是适合的。水系树脂是少量就能提供石墨分散的,橡胶系树脂能防止由于电池的充放电循环时电极的膨胀、收缩负极合剂层从集电体剥离。

[0123] 作为水系树脂,能列举有羧甲基纤维素、羟丙基纤维素等纤维素树脂、聚乙烯基吡咯烷酮、聚表氯醇、聚乙烯基吡啶、聚乙烯醇、聚环氧乙烷、聚乙二醇等聚醚系树脂等。作为橡胶系树脂能列举有胶乳、丁基橡胶、氟橡胶、苯乙烯丁二烯橡胶、腈丁二烯共聚物橡胶、乙烯-丙烯-二烯共聚物、聚丁二烯等。例如同时使用羧甲基纤维素等纤维素醚化合物和苯乙烯丁二烯橡胶等丁二烯共聚物系橡胶,从上述的石墨分散和防止剥离的观点是更优选的。同时使用羧甲基纤维素和苯乙烯丁二烯橡胶、腈丁二烯共聚物橡胶等丁二烯共聚物系橡胶是特别优选的。这是因为羧甲基纤维素等纤维素醚化合物主要发挥对含有负极合剂的糊剂的增粘作用,苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶等橡胶系粘合剂是发挥对负极合剂的粘合作用。像这样同时使用羧甲基纤维素等纤维素醚化合物和苯乙烯丁二烯橡胶等橡胶系粘合剂时,两者的比例以质量比计优选为 $1:1\sim 1:15$ 。

[0124] 负极合剂层的厚度例如优选为 $40\sim 200\mu\text{m}$ 。并且,在负极中使用的集电体的厚度例如优选为 $5\sim 30\mu\text{m}$ 。

[0125] 接着,在负极合剂层中,粘合剂的含量(同时使用多种粘合剂时为其合计含量)为 1.5 质量%以上,更优选为 1.8 质量%以上,更优选为 2.0 质量%以上,不到 5 质量%,更优选为不到 3 质量%,更优选为不到 2.5 质量%。这是因为负极合剂层中的粘合剂量太多的话放电容量会降低,太少的话粒子相互之间的粘合力降低。另外,负极合剂层中负极活性物质的含量例如为超过 95 质量%,优选为 98.5 质量%以下。

[0126] 本发明中的隔膜从在拉伸强度上具有方向性,且从良好地保持绝缘性、减少热收缩的观点考虑,其厚度为 $5\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $10\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $12\mu\text{m}$ 以上,并且不到 $25\mu\text{m}$,更优选不到 $20\mu\text{m}$,更优选不到 $18\mu\text{m}$ 。并且,隔膜的透气度例如优选为 500 秒/100ml 以下,更优选为 300 秒/100ml 以下,更优选为 120 秒/100ml 以下。另外,隔膜的透气度越小负荷特性越有提高,但是容易产生内部短路,因而该透气度优选为 50 秒/100ml 以上。因为隔膜的 TD 方向的热收缩率越小,在温度上升时越难产生内部短路,优选使用热收缩率尽可能小的隔膜,例如热收缩率为 10% 以下的产品,更优选为 5% 以下的产品。并且,为了抑制热收缩,优选使用预先在 $100\sim 125^{\circ}\text{C}$ 左右温度下进行过热处理的隔膜。具有这样的热收缩率的隔膜与本发明的正极材料组合构成电池,因为在更高温度下的行为稳定而受到推荐。

[0127] 另外,隔膜的 TD 方向的热收缩率意味着在 105°C 下静置 8 小时 30mm 方形的隔膜时,TD 方向中最大收缩部分的收缩率。

[0128] 此外,隔膜的强度是,作为 MD 方向的拉伸强度,例如优选为 $6.8\times 10^7\text{N}/\text{m}^2$ 以上,更优选为 $9.8\times 10^7\text{N}/\text{m}^2$ 以上。并且,优选 TD 方向的拉伸强度比 MD 方向的小,例如 TD 方向的拉伸强度与 MD 方向的拉伸强度之比(TD 方向的拉伸强度 /MD 方向的拉伸强度)更优选为 0.95 以下,更优选为 0.9 以下,并且优选为 0.1 以上。另外,TD 方向是在隔膜制造中和薄膜树脂的拉伸方向(MD 方向)垂直的方向。

[0129] 进而,隔膜的穿刺强度优选为 2.0N 以上,更优选为 2.5N 以上。该值越高,电池越难短路。但是其上限值通常基本是根据隔膜的构成材料来决定,例如由聚乙烯制造隔膜时,上限值为 10N 左右。

[0130] 目前的非水二次电池如果其正极电位以 Li 为基准在 4.35V 以上的高电压下充电,比 3.2V 更高的电压终止下进行放电的话,会引起正极活性物质的晶体结构破坏,容量降低,或者热稳定性降低、产生电池发热等障碍,缺少实用性。例如即使使用添加 Mg 或 Ti 等其他元素的正极活性物质,可以提高安全性和减轻伴随充放电循环的容量降低,但是还不充分。并且由于正极填充性不充分,电池容易产生膨胀。

[0131] 与此相对,本发明通过采用上述结构,能获得高容量特性、充放电循环特性、安全性和抑制膨胀(储藏特性)各效果改善的非水二次电池,在通常的充电电压(电池电压 4.2V)下仍能获得效果,进而以 Li 为基准正极在 4.35V(电池电压 4.25V)的高电压下充电,电池电压 3.2V 以上的高电压下终止放电,正极活性物质的晶体结构更稳定,能抑制容量降低和热稳定性的降低。

[0132] 另外,目前的非水二次电池的正极活性物质因为平均电压低,如果单电池的充电终止电压以 Li 为基准在 4.35V 以上的条件下进行重复充放电循环的试验,则正极出入大量的 Li 离子。这和电池在过充电条件下的充放电循环试验一样。因而,在这样的严酷条件下使用目前正极活性物质,不能维持结晶结构、热稳定性降低、产生充放电循环寿命变短等问题。对此,使用本发明的电池中的正极活性物质,为了消除这些问题,提供在满充电时正极电位以 Li 为基准电位下即使在 $4.35\sim 4.6\text{V}$ 这样的高电压下能也可逆充放电的非水二次电池。

[0133] 另外,上述的“满充电”是指在 0.2C 的电流值下进行到一定电压为止的定电流充电,然后,在该一定电压下进行定电压充电,该定电流充电和该定电压充电的合计时间为 8

小时的充电。另外,例如,本发明的非水二次电池在具有满充电时 Li 基准电位为 0.1V 的石墨负极(含有石墨作为负极活性物质的负极)时,在 4.45V 以上充电电池电压可以看成实际上是正极电位变成 4.35V 以上的充电。

[0134] 本发明的非水二次电池发挥在上述高电压、高容量下安全性高的特征,例如能用作笔记本型个人电脑、个人电脑、口袋型个人计算机、笔记本型文字处理器、口袋型文字处理器、电子书播放器、手机、无线电话子机、阅读器、便携终端、便携复印机、电子笔记本、电子计算器、液晶电视、电动剃须刀、电动工具、电子翻译机、汽车电话、收发机、声音输入机器、存储卡、备用电源、磁带录音机、收音机、立体声耳机、便携打印机、便携清洁机、便携 CD 播放机、录像机、导航系统等机器用电源或冰箱、空调、电视、立体声音响、热水器、电烤炉、微波炉、洗碗机、洗衣器、干燥机、游戏机、照明器、玩具、感应器、整装货柜、医疗仪器、汽车、电动汽车、高尔夫球车、电动车、保安系统、电力储存系统等电源。并且,除了民用以外,也可以用于宇宙用途中。特别对于小型携带机器,高容量化的效果变高,期望使用于重量在 3kg 以下的携带机器,更期望使用于 1kg 以下的携带机器。并且携带机器的重量下限没有特别限制,为了获得某种程度的效果,期望和电池重量相同程度,例如为 10g 以上。

[0135] 实施例

[0136] 下面基于实施例来详细说明本发明。但是下述实施例对本发明没有限制,在不超出上述、下述的内容的范围内改变的实施例也都包含在本发明的技术范围内。

[0137] 实施例 1

[0138] 正极的制作

[0139] 在粉末供给装置的定量给料器内加入 97.3 重量份的 $\text{LiCo}_{0.998}\text{Mg}_{0.0008}\text{Ti}_{0.0004}\text{Al}_{0.0008}\text{O}_2$ (平均粒径 $12\mu\text{m}$, 正极活性物质 (A)) 和 $\text{LiCo}_{0.994}\text{Mg}_{0.0024}\text{Ti}_{0.0012}\text{Al}_{0.0024}\text{O}_2$ (平均粒径 $5\mu\text{m}$, 正极活性物质 (B)) 以重量比 65 : 35 混合的制品和作为导电助剂的碳材料 1.5 重量份,并且调整 10 质量%浓度的聚偏氟乙烯 (PVDF) 的 NMP 溶液的加入量,一边控制单位时间规定的加入量使混炼时固形成分浓度总是控制在 94 质量%,一边在二轴混炼挤出机中加入该制备的材料,进行混炼,制备含有正极合剂的糊剂。

[0140] 并且,另行将上述正极活性物质 (A) 和正极活性物质 (B) 分别溶解在王水中,用 ICP 分析和原子吸收分析来确认含有元素的比例,由此确认为上述各组成式。

[0141] 接着,在行星式搅拌器内加入获得的含有正极合剂的糊剂,加入 10 质量%浓度的 PVDF 的 NMP 溶液和 NMP 来稀释,调整到可以涂布的粘度。将该稀释后的含有正极合剂的糊剂通过 70 目 (mesh) 的网,去除大的含有物后,均匀地涂布到由厚度为 $15\mu\text{m}$ 的铝箔制得的正极集电体的两面上,干燥,形成膜状的正极合剂层。干燥后的正极合剂层的固形成分的比例为正极活性物质 : 导电助剂 : PVDF 重量比为 97.3 : 1.5 : 1.2。然后,加压处理,切断成规定尺寸后,焊接铝制的引线 (Lead) 体,制作薄板状的正极。加压处理后的正极合剂层的密度 (正极的密度) 为 $3.86\text{g}/\text{cm}^3$, 正极合剂层的厚度 (两面的厚度,即从正极的总厚度减去正极集电体的铝箔的厚度,下同) 为 $135\mu\text{m}$ 。

[0142] 使用日机装有限公司制造的 Microtrac 粒度分布测定装置“HRA9320”测定正极活性物质 (A) 和 (B) 的混合物的粒度分布,确认具有粒径 $5\mu\text{m}$ 和 $12\mu\text{m}$ 二个峰值。另外, d_p 比 d_m 大, d_p/d_m 为 1.4。

[0143] 这里的正极活性物质 (A),相对于 Co, Mg 为 0.08 摩尔%, Ti 为 0.04 摩尔%, Al 为

0.08 摩尔%。并且,使用岛津制作所有限公司制造的电子探针分析装置“EPMA1600”测定粒子截面的金属元素 M^2 的浓度,在表面部分和中心部分观察不到 Mg、Ti、Al 有浓度差。

[0144] 并且,正极活性物质 (B),相对于 Co, Mg 为 0.24 摩尔%, Ti 为 0.12 摩尔%, Al 为 0.24 摩尔%, 和正极活性物质 (A) 同样测定粒子截面的金属元素 M^2 , 在表面部分和中心部分也观察不到 Mg、Ti、Al 有浓度差。另外,关于金属元素 M^2 的含量,正极活性物质 (B) 相对于正极活性物质 (A),以摩尔基准计, Mg 是 3 倍, Ti 是 3 倍, Al 是 3 倍。

[0145] 负极的制作

[0146] 混合 70 重量份作为负极活性物质的石墨系碳材料 (A) (纯度为 99.9% 以上, 平均粒径为 $18\mu\text{m}$, 002 面的面间距离 (d_{002}) = 0.3356nm , c 轴方向的微晶大小 (L_c) = 100nm , R 值 (波长为 514.5nm 的氩激光激发时的拉曼光谱中 1350cm^{-1} 附近的峰强度和 1580cm^{-1} 附近的峰强度之比 ($R = I_{1350}/I_{1580}$) = 0.18) 和 30 重量份的石墨系碳材料 (B) (纯度 99.9% 以上, 平均粒径 $21\mu\text{m}$, $d_{002} = 0.3363\text{nm}$, $L_c = 60\text{nm}$, R 值 = 0.11), 将 98 重量份的该混合物和 1 重量份羧甲基纤维素、1 重量份苯乙烯丁二烯橡胶在水存在下混合, 制备浆状的含负极合剂的糊剂。将得到的含负极合剂的糊剂涂布到厚度为 $10\mu\text{m}$ 的铜箔制得的负极集电体的两面上, 干燥形成负极合剂层, 用滚筒加压处理使得负极合剂层的密度为 $1.75\text{g}/\text{cm}^3$, 切断成规定尺寸后, 与镍制的引导体焊接, 制造模板状的负极。

[0147] 非水电解液的制备

[0148] 以体积比 1 : 3 : 2 混合甲基乙基碳酸酯和二乙基碳酸酯、碳酸乙烯酯, 在该混合溶剂中以 $1.4\text{mol}/\text{l}$ 的浓度溶解 LiPF_6 , 在其中添加 0.2 质量%的丁二腈、3 重量%的碳酸亚乙烯酯 (VC), 制备非水电解液。

[0149] 非水二次电池的制备

[0150] 将上述正极和负极间隔由微孔性聚乙烯薄膜制得的隔膜 (空孔率 53%, MD 方向拉伸强度 : $2.1 \times 10^8\text{N}/\text{m}^2$, TD 方向拉伸强度 : $0.28 \times 10^8\text{N}/\text{m}^2$, 厚度 $16\mu\text{m}$, 透气度 80 秒 / 100ml , $105^\circ\text{C} \times 8$ 小时后的 TD 方向的热收缩率 3%, 穿刺强度 : 3.5N (360g)) 以涡旋状卷绕, 制成卷绕结构的电极体后, 为了能插入方形的电池罐内而加压, 制成扁平状卷绕结构的电极体。将其插入铝合金制造的方形的电池罐内, 在和正极、负极引线体焊接的盖板的电池罐的开口端部进行激光焊接, 从在封口用盖板上设置的注入口将上述非水电解液注入电池罐内, 在隔膜等中充分浸透非水电解液后, 进行部分充电, 排出部分充电下产生的气体后, 封闭注入口, 获得密闭状态。然后, 进行充电、老化, 获得具有图 1 所示结构、图 2 所示外观的, 宽 34.0mm , 厚度 4.0mm , 高度 50.0mm 的方形非水二次电池。

[0151] 这里说明图 1 和图 2 所示的电池, 正极 1 和负极 2 是间隔上述隔膜 3 以涡旋状卷绕后, 加压成扁平状, 制成扁平状卷绕结构的电极层叠体 6, 和非水电解液一起容纳在方形的电池罐 4 中。但是, 图 1 中, 为了避免复杂化, 作为正极 1 和负极 2 的制造中使用的集电体的金属箔和电解液等未在图中示出。

[0152] 电池罐 4 是铝合金制的, 是构成电池外装材料的主要部分, 该电池罐 4 兼具正极端子。而且, 在电池罐 4 的底部上配置聚四氟乙烯薄膜制得的绝缘体 5, 正极引线体 7 和负极引线体 8 分别连接到正极 1 和负极 2 的一端上, 从由上述正极 1、负极 2 和隔膜 3 制得的扁平状卷绕结构的电极层叠体 6 引出。并且, 在封闭电池罐 4 的开口部的铝制的盖板 9 上通过插入聚丙烯制造的绝缘片 10 安装不锈钢制造的端子 11, 在该端子 11 上插入绝缘体 12,

安装不锈钢制的引线板 13。

[0153] 接着,将该盖板 9 插入上述电池罐 4 的开口部中,焊接两者的接合部分,由此来封闭电池罐 4 的开口部,使电池内部被密闭。并且,图 1 的电池中,在盖板 9 上设置电解液注入口 14,在封闭部件插入该电解液注入口 14 的状态下,例如通过激光焊接等焊接封闭,以确保电池的密闭性(因而,图 1 和图 2 的电池实际上是电解液注入口 14 包括电解液注入口和密封部件,但是为了容易说明,表示为电解液注入口 14)。进而,在盖板 9 上设置防爆口 15。

[0154] 该实施例 1 的电池是通过在盖板 9 上直接焊接正极引线体 7 使电池罐 4 和盖板 9 起正极端子的功能,通过在引导板 13 上焊接负极引线体 8,通过该引导板 13 而让负极引导体 8 和端子 11 导通,使端子 11 起负极端子的功能,但是根据电池罐 4 的材质等,其正负也有相反的情况。

[0155] 图 2 是表示图 1 所示的电池外观的立体图,该图 2 的目的是为了表示上述电池是方形电池,该图 2 示出了电池的大概,以及电池构成部件中的特定构件。

[0156] 实施例 2

[0157] 除了在非水电解液中添加戊二腈来代替丁二腈外,和实施例 1 一样制造非水二次电池。

[0158] 实施例 3

[0159] 除了在非水电解液中添加己二腈来代替丁二腈外,和实施例 1 一样制造非水二次电池。

[0160] 实施例 4

[0161] 除了将非水电解液中丁二腈的添加量变为 0.5 质量%外,和实施例 1 一样制造非水二次电池。

[0162] 实施例 5

[0163] 除了将非水电解液中丁二腈的添加量变为 1.0 质量%外,和实施例 1 一样制造非水二次电池。

[0164] 实施例 6

[0165] 除了将正极活性物质(A)改变为 $\text{LiCo}_{0.9988}\text{Mg}_{0.0008}\text{Ti}_{0.0004}\text{O}_2$ (平均粒径为 $12\mu\text{m}$),正极活性物质(B)改变为 $\text{LiCo}_{0.9964}\text{Mg}_{0.0024}\text{Ti}_{0.0012}\text{O}_2$ (平均粒径为 $5\mu\text{m}$) 以外,和实施例 1 一样制造非水二次电池。加压处理后的正极合剂层的密度(正极密度)为 $3.79\text{g}/\text{cm}^3$ 。并且,关于金属元素 M^2 的含量,正极活性物质(B)相对于正极活性物质(A),以摩尔基准计,Mg 是 3 倍的量,Ti 为 3 倍的量,Al 为 3 倍的量。

[0166] 实施例 7

[0167] 除了将正极活性物质(A)和正极活性物质(B)的混合比改变为(A):(B)=90:10(质量比)以外,和实施例 1 一样制造非水二次电池。加压处理后的正极合剂层的密度(正极密度)为 $3.75\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0168] 实施例 8

[0169] 在正极活性物质中,使用 $\text{LiCo}_{0.998}\text{Mg}_{0.0008}\text{Ti}_{0.0004}\text{Al}_{0.0008}\text{O}_2$ (平均粒径为 $12\mu\text{m}$,正极活性物质(A))和 $\text{LiCo}_{0.994}\text{Mg}_{0.0024}\text{Ti}_{0.0012}\text{Al}_{0.0024}\text{O}_2$ (平均粒径为 $5\mu\text{m}$,正极活性物质(B)),且正极活性物质(A):正极活性物质(B)以 50:50(质量比)相混合,除此以外,和实施例 1

一样制造非水二次电池。加压处理后的正极合剂层的密度（正极密度）为 $3.76\text{g}/\text{cm}^3$ 。并且，关于金属元素 M^2 的含量，正极活性物质 (B) 相对于正极活性物质 (A)，以摩尔基准计，Mg 是 3 倍的量，Ti 为 3 倍的量，Al 为 3 倍的量。

[0170] 实施例 9

[0171] 除了将正极活性物质 (A) 改变为 $\text{LiCo}_{0.998}\text{Mg}_{0.0008}\text{Ti}_{0.004}\text{Sn}_{0.0008}\text{O}_2$ （平均粒径为 $14\mu\text{m}$ ）和正极活性物质 (B) 改变为 $\text{LiCo}_{0.994}\text{Mg}_{0.0024}\text{Ti}_{0.0012}\text{Sn}_{0.0024}\text{O}_2$ （平均粒径为 $6\mu\text{m}$ ）以外，和实施例 1 一样来制造非水二次电池。加压处理后的正极合剂层的密度（正极密度）为 $3.76\text{g}/\text{cm}^3$ 。并且，关于金属元素 M^2 的含量，正极活性物质 (B) 相对于正极活性物质 (A)，以摩尔基准计，Mg 是 3 倍的量，Ti 为 3 倍的量，Sn 为 3 倍的量。

[0172] 实施例 10

[0173] 除了将正极活性物质 (A) 改变为 $\text{LiCo}_{0.998}\text{Mg}_{0.0008}\text{Zr}_{0.0004}\text{Al}_{0.0008}\text{O}_2$ （平均粒径为 $13\mu\text{m}$ ）和正极活性物质 (B) 改变为 $\text{LiCo}_{0.994}\text{Mg}_{0.0024}\text{Zr}_{0.0012}\text{Al}_{0.0024}\text{O}_2$ （平均粒径为 $5\mu\text{m}$ ）以外，和实施例 1 一样来制造非水二次电池。加压处理后的正极合剂层的密度（正极密度）为 $3.8\text{g}/\text{cm}^3$ 。并且，关于金属元素 M^2 的含量，正极活性物质 (B) 相对于正极活性物质 (A)，以摩尔基准计，Mg 是 3 倍的量，Zr 为 3 倍的量，Al 为 3 倍的量。

[0174] 实施例 11

[0175] 除了将正极活性物质 (A) 改变为 $\text{LiCo}_{0.998}\text{Mg}_{0.0008}\text{Ge}_{0.0004}\text{Al}_{0.0008}\text{O}_2$ （平均粒径为 $12\mu\text{m}$ ）和正极活性物质 (B) 改变为 $\text{LiCo}_{0.994}\text{Mg}_{0.0024}\text{Ge}_{0.0012}\text{Al}_{0.0024}\text{O}_2$ （平均粒径为 $6\mu\text{m}$ ）以外，和实施例 1 一样来制造非水二次电池。加压处理后的正极合剂层的密度（正极密度）为 $3.79\text{g}/\text{cm}^3$ 。并且，关于金属元素 M^2 的含量，正极活性物质 (B) 相对于正极活性物质 (A)，以摩尔基准计，Mg 是 3 倍的量，Ge 为 3 倍的量，Al 为 3 倍的量。

[0176] 实施例 12

[0177] 除了正极活性物质 (B) 改变为 $\text{LiCo}_{0.334}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Mg}_{0.0024}\text{Ti}_{0.0012}\text{Al}_{0.0024}\text{O}_2$ （平均粒径为 $5\mu\text{m}$ ）以外，和实施例 1 一样来制造非水二次电池。加压处理后的正极合剂层的密度（正极密度）为 $3.72\text{g}/\text{cm}^3$ 。并且，关于金属元素 M^2 的含量，正极活性物质 (B) 相对于正极活性物质 (A)，以摩尔基准计，Mg 是 3 倍的量，Ti 为 3 倍的量，Al 为 3 倍的量。

[0178] 比较例 1

[0179] 只除了将正极活性物质改变为 $\text{LiCo}_{0.998}\text{Mg}_{0.0008}\text{Ti}_{0.0004}\text{Al}_{0.0008}\text{O}_2$ （平均粒径为 $12\mu\text{m}$ ， $d_p/d_m = 1.0$ ），在非水电解液中不添加丁二腈以外，和实施例 1 一样制造非水二次电池。加压处理后的正极合剂层的密度（正极密度）为 $3.7\text{g}/\text{cm}^3$ 。本比较例是只使用实施例 1 中的大粒径的活性物质（正极活性物质 (A)），并在非水电解液中不添加在分子内具有 2 个以上腈基的例子。

[0180] 对实施例 1 ~ 12 和比较例 1 中的非水二次电池进行下述特性的评价。

[0181] 充放电循环后的放电容量

[0182] 对实施例 1 ~ 12 和比较例 1 的各电池，在室温下 1CmA 放电至 3.0V 后，进行在 1C 下到 4.2V 为止的定电流充电和其后的在 4.2V 下的定电压充电（定电流充电和定电压充电的总充电时间为 2.5 小时），在 0.2CmA 下放电至 3.0V ，求出此时的放电容量。在同上述相同的条件下重复充放电 5 次，以第 5 次的放电容量作为充放电循环后的放电容量来评价。结果示于表 1 中，在该表中，各电池中得到的充放电循环后的放电容量是以比较例 1 的电池充

放电循环时的放电容量作为 100 时的相对值。

[0183] 储藏特性评价

[0184] 对实施例 1～12 和比较例 1 的各电池,进行在 1C 下到 4.2V 为止的定电流充电和其后的在 4.2V 下的定电压充电(定电流充电和定电压充电的总充电时间为 2.5 小时),在 1CmA 下放电至 3.0V。其后,进行在 1C 下到 4.2V 为止的定电流充电和其后的在 4.2V 下的定电压充电(定电流充电和定电压充电的总充电时间为 2.5 小时),测定电池的厚度(储藏前的厚度)。将厚度测定后的各电池储藏在 85℃的恒温槽中 24 小时,从恒温槽取出放置 4 个小时后,再次测定电池的厚度(储藏后的厚度)。由上述储藏前的厚度和储藏后的厚度根据下式计算出由储藏引起的电池厚度变化率。结果并记于表 1 中。

[0185] 厚度变化率 = (储藏后的厚度) ÷ (储藏前的厚度) × 100 - 100

[0186] 表 1

[0187]

	充放电循环后的放电容量	由储藏引起的电池厚度变化率(%)
实施例 1	102	14.8
实施例 2	102	13.2
实施例 3	103	11.6
实施例 4	101	12.6
实施例 5	99	9.8
实施例 6	103	15.3
实施例 7	102	15.6
实施例 8	103	15.2
实施例 9	102	15.3
实施例 10	103	15.4
实施例 11	103	15.6
实施例 12	104	17.6
比较例 1	100	25.0

[0188] 从表 1 所示的结果可以看出,实施例的非水二次电池和比较例的非水二次电池相比,放电容量和充放电循环特性和储藏特性优良。

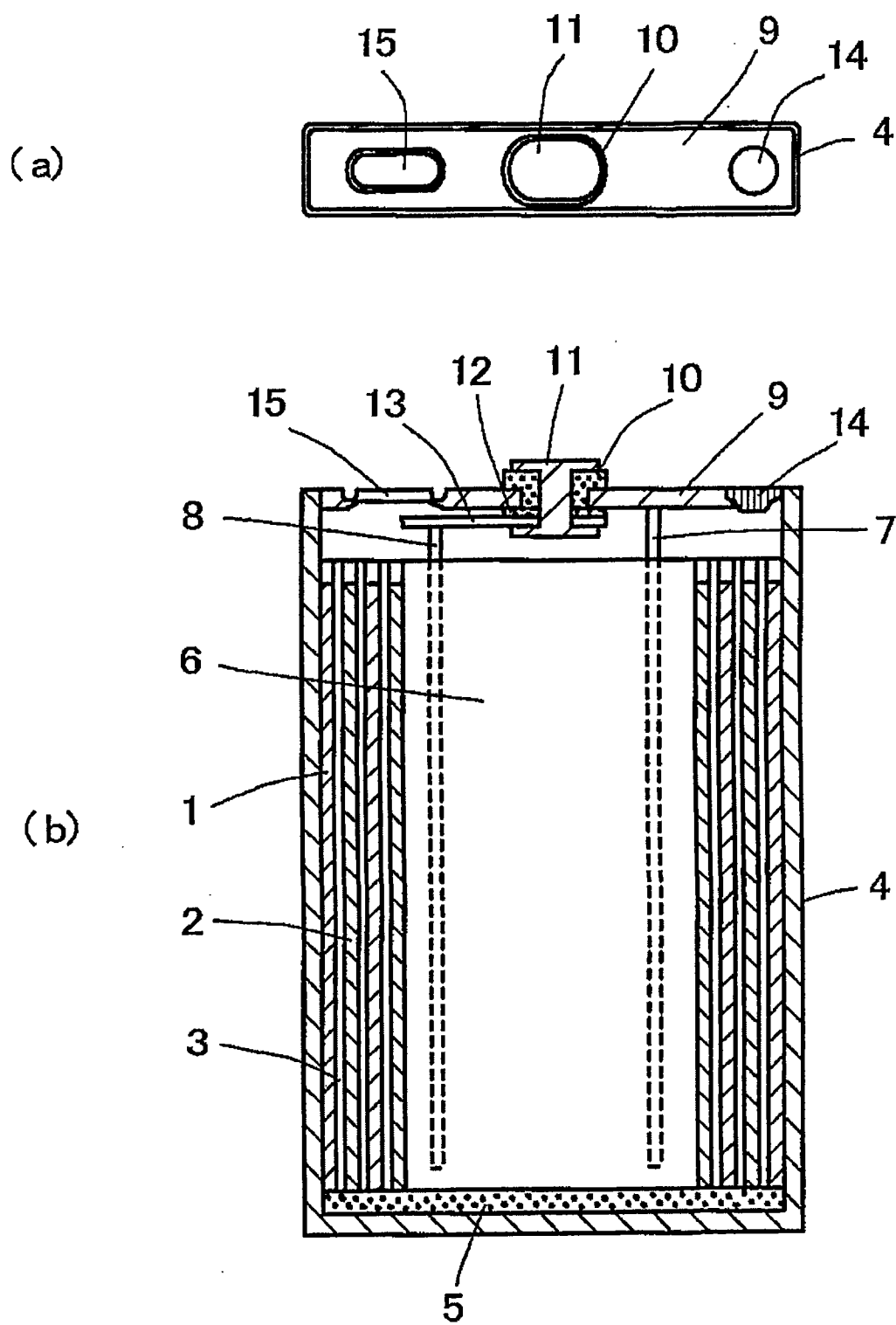


图 1

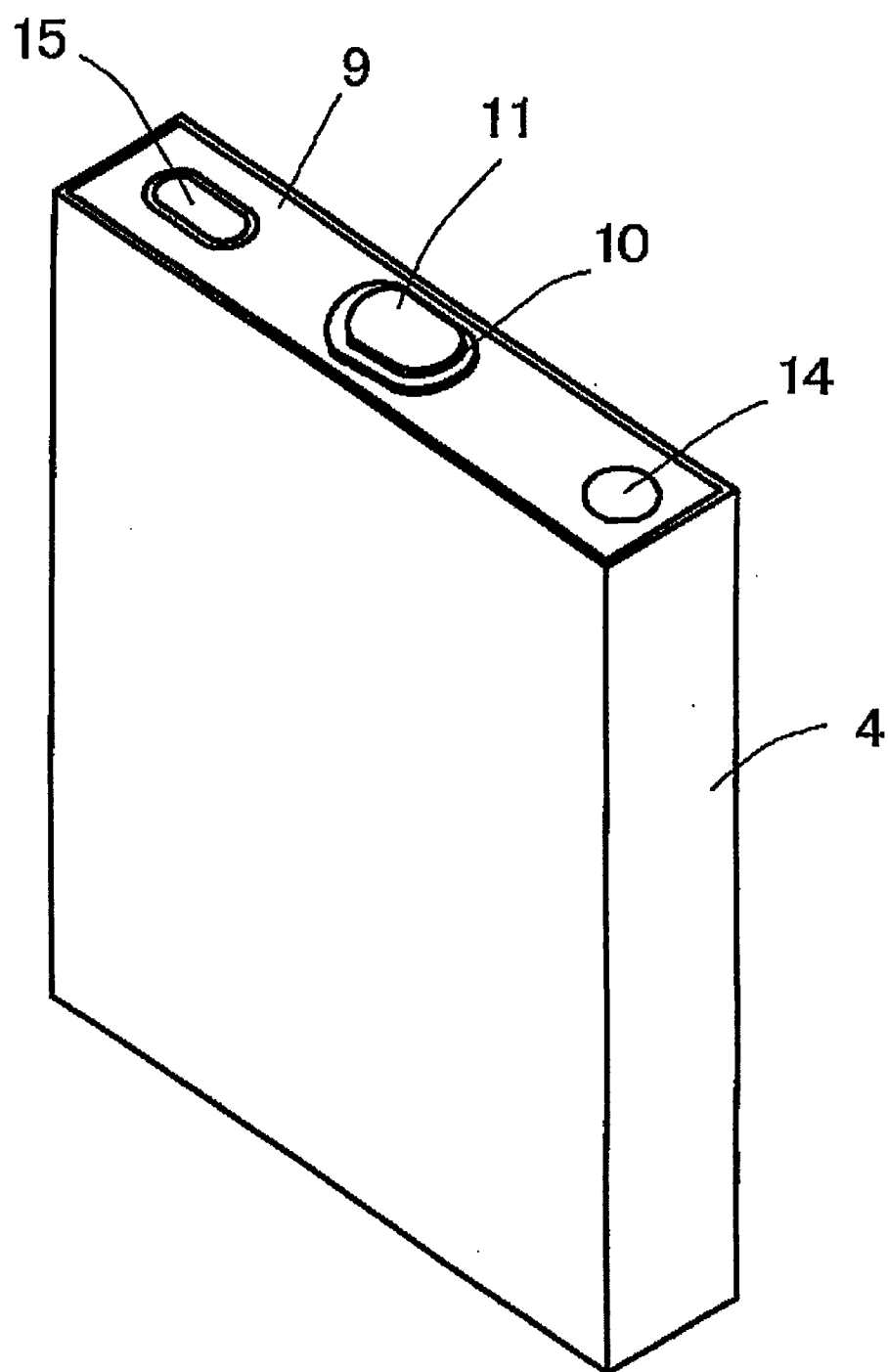


图 2