



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103081207 B

(45) 授权公告日 2016. 04. 13

(21) 申请号 201180042959. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 09. 06

H01M 10/0567(2006. 01)

(30) 优先权数据

(56) 对比文件

2010-199036 2010. 09. 06 JP

JP 特开 2007-115583 A, 2007. 05. 10, 权利要求 1、6, 说明书第 0003-0004, 0026-0027 段.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

CN 1656171 A, 2005. 08. 17, 说明书第 9 页第 3 段, 说明书第 10 页第 4-6 段.

2013. 03. 06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2011/070255 2011. 09. 06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/033089 JA 2012. 03. 15

(73) 专利权人 日立化成株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 辻川知伸 荒川正泰 西山洋生

爱知且英

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司

11322

代理人 龙淳

审查员 赵晔

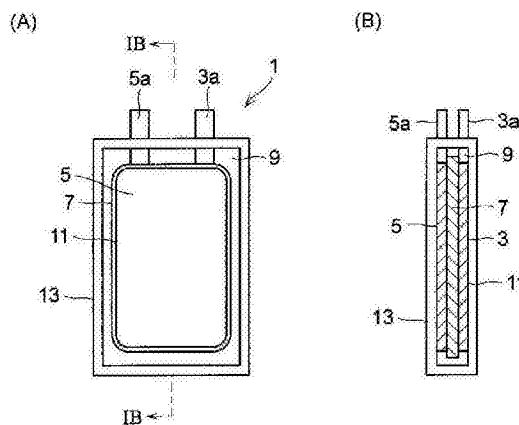
权利要求书2页 说明书9页 附图3页

(54) 发明名称

非水电解液电池

(57) 摘要

本发明提供一种非水电解液电池, 该非水电解液电池在电池的使用环境中, 阻燃剂对电池特性的影响显著减小, 在电池异常发热时对非水电解液赋予阻燃性, 由此具有高安全性和稳定的电池特性。将大量的阻燃剂颗粒作为阻燃剂添加至非水电解液(9)中, 形成非水电解液电池(1)。阻燃剂颗粒由如下材料形成: 在非水电解液(9)的温度为非水电解液开始燃烧的可能性变高的基准温度以下时以固体存在, 不发挥燃烧抑制作用, 当非水电解液(9)的温度超过基准温度时, 至少一部分液化, 发挥燃烧抑制作用。



1. 一种非水电解液电池,其在非水电解液中添加有抑制所述非水电解液由于温度上升而发生起火的阻燃剂,该非水电解液电池的特征在于:

在所述非水电解液中添加有大量的阻燃剂颗粒作为所述阻燃剂,该大量的阻燃剂颗粒由如下材料形成:在所述非水电解液的温度为所述非水电解液发生起火的可能性变高的基准温度以下时以固体存在,不发挥起火抑制作用,当所述非水电解液的温度超过所述基准温度时,至少一部分液化,发挥所述起火抑制作用,

所述阻燃剂颗粒为磷腈化合物的颗粒,

所述磷腈化合物的颗粒的平均粒径为 $20\ \mu\text{m}$ 以下。

2. 如权利要求 1 所述的非水电解液电池,其特征在于:

所述阻燃剂颗粒在所述非水电解液电池的内部温度为 90°C 以下时以固体存在于所述非水电解液中。

3. 如权利要求 2 所述的非水电解液电池,其特征在于:

所述阻燃剂颗粒的熔点为 $90\sim 120^\circ\text{C}$ 的范围。

4. 如权利要求 2 所述的非水电解液电池,其特征在于:

所述磷腈化合物为通式(I)所示的环状磷腈化合物,

$(\text{NPR}_2)_n\cdots\cdots$ (I)

所述通式(I)中的 R 各自独立,为卤素、烷氧基、芳氧基或氨基, n 为 3 或 4 的整数。

5. 一种非水电解液电池,其在非水电解液中添加有抑制所述非水电解液由于温度上升而发生起火的阻燃剂,该非水电解液电池的特征在于:

在所述非水电解液中添加有大量的阻燃剂颗粒作为所述阻燃剂,该大量的阻燃剂颗粒由如下材料形成:在所述非水电解液的温度为所述非水电解液发生起火的可能性变高的基准温度以下时以固体存在,不发挥起火抑制作用,当所述非水电解液的温度超过所述基准温度时,至少一部分液化,发挥所述起火抑制作用,

所述阻燃剂颗粒在所述非水电解液电池的内部温度为 90°C 以下时以固体存在于所述非水电解液中,

所述阻燃剂颗粒为磷腈化合物的颗粒,

所述磷腈化合物为通式(I)所示的环状磷腈化合物,

$(\text{NPR}_2)_n\cdots\cdots$ (I)

所述通式(I)中的 R 各自独立,为卤素、烷氧基、芳氧基或氨基, n 为 3 或 4 的整数,在所述通式(I)所示的环状磷腈化合物中,

所述 n 为 3 的整数,

所述 R 中,4 个为氯基,其余的 2 个为氨甲基。

6. 一种非水电解液电池,其在非水电解液中添加有抑制所述非水电解液由于温度上升而发生起火的阻燃剂,该非水电解液电池的特征在于:

在所述非水电解液中添加有大量的阻燃剂颗粒作为所述阻燃剂,该大量的阻燃剂颗粒由如下材料形成:在所述非水电解液的温度为所述非水电解液发生起火的可能性变高的基准温度以下时以固体存在,不发挥起火抑制作用,当所述非水电解液的温度超过所述基准温度时,至少一部分液化,发挥所述起火抑制作用,

所述阻燃剂颗粒在所述非水电解液电池的内部温度为 90°C 以下时以固体存在于所述

非水电解液中，

所述阻燃剂颗粒为磷腈化合物的颗粒，

所述磷腈化合物为通式(I)所示的环状磷腈化合物，

$(\text{NPR}_2)_n \cdots \cdots$ (I)

所述通式(I)中的R各自独立，为卤素、烷氧基、芳氧基或氨基，n为3或4的整数，

在所述通式(I)所示的环状磷腈化合物中，

所述n为3的整数，

所述R全部为苯氧基。

7. 如权利要求4所述的非水电解液电池，其特征在于：

所述磷腈化合物的颗粒的添加量相对于所述非水电解液100重量%为3.5重量%以上。

非水电解液电池

技术领域

[0001] 本发明涉及在非水电解液(非水电解质)中添加有阻燃剂的非水电解液电池。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池等使用非水电解液的非水电解液电池因为在施加高电压时能量密度高、能够实现小型化、轻量化,所以以个人电脑和移动电话等信息终端等的电源为中心被广泛地普及。作为非水电解液电池中使用的非水电解液,使用将 LiPF_6 等支持盐溶解于酯化合物和醚化合物等非质子性有机溶剂而得到的溶液。但是,因为非质子性有机溶剂具有可燃性,所以存在在电池异常发热时电池起火或膨胀等问题。因此,在这样的非水电解液的领域中,存在抑制电池的起火或破裂、制造安全性高的非水电解液电池的要求。

[0003] 此外,最近将非水电解液电池扩大至储存电力用电源和电动汽车用电源等大型机器的电源用途的研究正在取得进步。因此,在这样的大型机器的电源用途中也需要抑制电池的起火或破裂,提供安全性高的非水电解液电池。

[0004] 在专利文献 1~5 中,作为提高非水电解液电池的安全性的技术,公开有通过在非水电解液中添加阻燃材料来抑制电池的起火或破裂的技术。在这些技术中,均使用磷腈化合物作为阻燃剂。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献 1:日本特开平 6-13108 号公报

[0008] 专利文献 2:日本特开平 11-144757 号公报

[0009] 专利文献 3:日本特开 2000-30740 号公报

[0010] 专利文献 4:日本特开 2001-23687 号公报

[0011] 专利文献 5:日本特开 2000-173619 号公报

发明内容

[0012] 发明所要解决的课题

[0013] 但是,在现有的非水电解液电池中使用的磷腈化合物具有为了使非水电解液具有高的阻燃性而含有大量卤素(特别是氟)的化学结构。因此,这些磷腈化合物在其化学结构上均沸点低,在常温下为液体。

[0014] 如专利文献 1~4 所公开的技术那样,当在常温下作为非水电解液的阻燃剂添加液体的磷腈化合物时,在常温下阻燃剂溶解或分散于非水电解液中,非水电解液的粘度增加,离子传导性降低。其结果是,存在如下问题:电池内部温度没有上升时的电池特性(高电压性能、高放电容量、大电流放电性能等)下降。此外,当发生电池内部温度上升时,存在如下问题:液体的阻燃剂从非水电解液挥发,非水电解液中所存在的阻燃剂的量减少,对非水电解液的阻燃效果下降。此外,如专利文献 5 所公开的技术那样,当以由磷腈单体形成的阻燃剂覆盖负极表面时,存在液体的磷腈化合物在温度上升时气化的问题,而且存在因形成

于负极表面的阻燃剂的膜而造成离子透过性变差,电池的内部电阻增大,电池特性下降的问题。

[0015] 本发明的目的在于提供一种能够不使电池特性下降而防止电池的起火或破裂的非水电解液电池。

[0016] 本发明的另一目的在于提供一种能够在电池异常发热时可靠地对非水电解液发挥阻燃性的非水电解液电池。

[0017] 本发明的另一目的在于提供一种能够将对非水电解液阻燃的足够量的阻燃剂添加在非水电解液的非水电解液电池。

[0018] 用于解决课题的方法

[0019] 本发明以在非水电解液中添加有阻燃剂的非水电解液电池为改良的对象,该阻燃剂抑制非水电解液由于电池内部的温度上升而发生的起火(combustion)。本发明的非水电解液电池中,在非水电解液中添加有大量的阻燃剂颗粒作为阻燃剂。该阻燃剂颗粒是将如下的材料颗粒化而得到的:该材料在非水电解液的温度为非水电解液发生起火的可能性变高的基准温度以下时以固体存在,不发挥燃烧抑制作用,当非水电解液的温度超过基准温度时,至少一部分液化,发挥燃烧抑制作用。即,本发明中使用的阻燃剂颗粒在电池正常时(不需要发挥抑制非水电解液起火的作用的情况下),能够在非水电解液中以固体存在,在电池异常发热时(需要发挥抑制非水电解液起火的作用的情况下),在非水电解液中至少一部分以液体存在。

[0020] 根据本发明,在电池内部温度上升少的正常时,由于固体的阻燃剂颗粒不溶解(或分散)于非水电解液中,在电池的正常时或使用环境时,非水电解液的粘度不变高,不产生电池特性下降的问题。当电池内部的温度上升至非水电解液发生起火的程度时,阻燃剂颗粒的全部或部分成为液体,溶解(或分散)于非水电解液中,因此在电池异常发热时发挥抑制非水电解液起火的作用。此外,在本发明中,仅一部分阻燃剂颗粒因电池内部温度上升而液化(未液化的阻燃剂颗粒以固体存在于非水电解液中),因此,不会发生全部阻燃剂在液化之后立即从非水电解液中挥发(或气化)的情况。因此,在电池异常发热时,能够使非水电解液电池中存在用于抑制非水电解液电池起火所需量的阻燃剂。

[0021] 本发明中使用的阻燃剂颗粒优选使用在非水电解液电池的内部温度为 90℃ 以下时以固体存在于非水电解液中的阻燃剂颗粒。这是因为并不使用在 90℃ 以下发生起火的非水电解液。此外,作为阻燃剂颗粒,优选使用具有 90 ~ 120℃ 的范围的熔点的阻燃剂颗粒。通常使用的非水电解液的热分解温度为高于 120℃ 的 150℃ 左右。因此,只要阻燃剂颗粒的熔点为 90 ~ 120℃,在非水电解液的温度达到热分解温度之前,大量的阻燃剂颗粒就会液化,成为发挥起火抑制作用的状态。

[0022] 作为阻燃剂颗粒,优选使用磷腈化合物的颗粒。磷腈化合物从其结构上具有捕获(trap)非水电解液内的氧(例如,在电池异常发热时在正极释放的氧自由基)的性质。如果利用该性质,就能够通过非水电解液中添加磷腈化合物的颗粒来抑制电池的热失控反应。

[0023] 作为适合在本发明中使用的磷腈化合物,能够使用下述通式(I)所示的环状磷腈化合物。

[0024] $(NPR_2)_n \cdots \cdots (I)$

[0025] 其中,作为上述通式(I)所示的环状磷腈化合物,优选使用n为3或4的整数、R各自独立地为卤素、烷氧基、芳氧基或氨基而构成的环状磷腈化合物。作为上述通式(I)所示的环状磷腈化合物,例如能够使用n为3的整数且R中4个为氯基、其余的2个为氨基的环状磷腈化合物。此外,作为上述通式(I)所示的其它环状磷腈化合物,例如能够使用n为3的整数且R全部为苯氧基的环状磷腈化合物。如果使用这样的磷腈化合物,则在非水电解液电池的内部温度为90℃以下时,磷腈化合物的颗粒不易溶解(或分散)于非水电解液中,在非水电解液电池的内部温度超过90℃时,磷腈化合物的颗粒的至少一部分能够液化而溶解(或分散)于非水电解液中。

[0026] 在使用上述的磷腈化合物的情况下,优选相对于非水电解液100重量%添加3.5%重量%以上的磷腈化合物颗粒。磷腈化合物的添加量如果相对于非水电解液100重量%不到3.5重量%,则不能充分地抑制非水电解液的燃烧。另外,磷腈化合物的添加量的上限根据所需的电池的特性和价格确定。如果考虑磷腈化合物(阻燃剂)的添加所带来的非水电解液的阻燃性能的提高与电池的制造成本,则优选磷腈化合物的添加量相对于非水电解液100重量%不到14.0重量%。

[0027] 此外,磷腈化合物的颗粒优选使用具有20μm以下的平均粒径的颗粒。平均粒径为20μm以下的磷腈化合物在非水电解液电池的内部温度上升时从固体向液体转变的速度(液化速度)变快。与磷腈化合物(阻燃剂)的液化加速相应,进而,液化后的磷腈化合物(阻燃剂)溶解或分散在非水电解液中的速度也变快。其结果是,能够与非水电解液电池的内部温度的上升相应地发挥抑制非水电解液起火的作用。另外,平均粒径超过20μm的磷腈化合物在非水电解液电池的内部温度上升时从固体向液体转变的速度(液化速度)变慢。另外,磷腈化合物的颗粒的平均粒径的下限值并无特别限定。但是现状是,实际上难以制造平均粒径不到5μm的磷腈化合物的颗粒,因此磷腈化合物的颗粒的平均粒径的下限值能够确定为5μm。

附图说明

[0028] 图1(A)是对作为本发明的非水电解液电池使用的锂离子二次电池的内部以透视的状态进行表示的概略图,(B)是(A)的IB-IB线截面图。

[0029] 图2是表示本发明的非水电解液电池的内部短路时的磷腈化合物的添加量与电池的阻燃性以及电池特性的关系的图。

[0030] 图3是表示本发明的非水电解液电池的内部短路时的其它磷腈化合物的添加量与电池的阻燃性的关系的图。

[0031] 图4是表示本发明中使用的阻燃剂颗粒(磷腈化合物的颗粒)的平均粒径与电池的阻燃性的关系的图。

[0032] 图5是表示本发明中使用的阻燃剂颗粒(磷腈化合物的颗粒)的熔点与电池的阻燃性以及电池特性的关系的图。

具体实施方式

[0033] 以下,对本发明的实施方式进行详细说明。图1(A)是对作为本发明的非水电解液电池的实施方案的锂离子二次电池的内部以透视的状态进行表示的概略图,图1(B)是

图 1(A)的 IB-IB 线截面图。该锂离子二次电池 1 包括：具备正极引线端子 3a 的正极板 3；具备负极引线端子 5a 的负极板 5；配置在正极板 3 与负极板 5 之间的隔板 7；和使锂盐溶解于有机溶剂的非水电解液 9。正极板 3、负极板 5 和隔板 7 叠层构成叠层体 11。叠层体 11 以正极引线端子 3a 和负极引线端子 5a 能够与外部连接的状态被收纳在壳体 13 内。壳体 13 内以被填充有非水电解液 9 的状态成为真空。在本例中，如下制作这样的锂离子二次电池 1。

[0034] (正极板的制作)

[0035] 首先，作为正极板的正极活性物质准备锂钴复合氧化物(LiCoO₂)。将该锂钴复合氧化物、作为导电剂的乙炔黑和作为粘接剂的聚偏氟乙烯按质量比 90:5:5 混合，使其分散于 N-甲基吡咯烷酮溶剂中而制备了浆料。将该浆料涂敷于作为正极集电体的铝箔并干燥后，进行冲压加工，制作了正极片。将该正极片切成 10cm×20cm，熔接铝箔的集电片而制作了正极板 3。

[0036] (负极板的制作)

[0037] 首先，作为负极活性物质准备人造石墨。将该人造石墨和作为粘接剂的聚偏氟乙烯按质量比 90:10 混合，使其分散于 N-甲基吡咯烷酮溶剂中而制备了浆料。将该浆料涂敷于铜箔的负极集电体并干燥后，进行冲压加工，制作了负极片。将该负极片切成 10cm×20cm，在该切成的片上熔接镍箔的集电片而制作了负极板 5。

[0038] (叠层体的制作)

[0039] 在这样制作的正极板与负极板之间夹入由聚乙烯构成的隔板片，将正极板、负极板和隔板片叠层，以使得电池容量为 8Ah 的方式制作了叠层体 11。

[0040] (非水电解液的制备)

[0041] 首先，制备包括碳酸乙烯酯 50 体积 % 和碳酸二甲酯 50 体积 % 的混合溶剂。以使得浓度为 1mol/L 的方式使 LiPF₆溶解在该混合溶剂中，制备了电解质溶液。在所制备的电解质溶液中适当地添加以下所示的环状磷腈化合物作为阻燃剂，制备了非水电解液 9。

[0042] (阻燃剂的成分和熔点)

[0043] 在本例中，作为阻燃剂使用以下的环状磷腈化合物(磷腈化合物 A ~ G)。磷腈化合物 A 是在上述通式(I)中 n 为 3、所有 R 中 4 个为氯基、2 个为氨甲基的环状磷腈化合物(熔点为 99℃)。磷腈化合物 B 是在上述通式(I)中 n 为 3、6 个 R 全部为苯氧基的环状磷腈化合物(熔点为 110 ~ 111℃)。磷腈化合物 C 是在上述通式(I)中 n 为 3、所有 R 中 5 个为氯基、1 个为苯氧基的环状磷腈化合物(熔点为 20℃)。磷腈化合物 D 是在上述通式(I)中 n 为 3、6 个 R 全部为氨丙基的环状磷腈化合物(熔点为 90℃)。磷腈化合物 E 是在上述通式(I)中 n 为 3、6 个 R 全部为氨乙基的环状磷腈化合物(熔点为 120℃)。磷腈化合物 F 是在上述通式(I)中 n 为 3、所有 R 中 2 个为氯基、2 个为苯基、2 个为氨甲基的环状磷腈化合物(熔点为 132℃)。磷腈化合物 G 是在上述通式(I)中 n 为 3、6 个 R 全部为氨乙基的环状磷腈化合物(熔点为 145℃)。

[0044] (电池的组装)

[0045] 将所制作的叠层体 11 插入由热熔接膜(铝叠层膜)形成的一端开口的外部包装材料(下文称为壳体 13)中，再将所制备的非水电解液 9 注入外部包装材料中。之后，使外部包装材料中为真空，迅速将外部包装材料的开口部热封，制作具有平板状叠层电池结构的

非水电解液电池(锂离子二次电池 1)。

[0046] (阻燃性的评价 / 钉刺试验)

[0047] 对上述那样制作的非水电解液电池(叠层电池)进行了阻燃性(电池的安全性)的评价。阻燃性的评价通过钉刺试验进行。在钉刺试验中,首先,在 25℃的环境下,在 4.2 ~ 3.0V 的电压范围,重复 2 次 0.1mA/cm² 的电流密度的充放电循环,并进一步将电池的充电进行至 4.2V。之后,在同样 25℃ 的温度条件下,将轴部的直径为 3mm 的不锈钢制的钉以 0.5cm/s 的速度在电池侧面的中心垂直地刺入,由此确认电池的起火(冒烟)的有无和电池的破裂、膨胀的有无。

[0048] (电池特性的评价 / 高速率放电试验)

[0049] 对所制作的非水电解液电池(叠层电池)进行了电池特性的评价。电池特性的评价通过高速率放电试验进行。在高速率放电试验中,首先,在与上述钉刺试验相同的条件下重复充放电循环,将电池的充电进行至 4.2V。充电之后,进行电流 24A、终止电压 3.0V 的恒定电流放电。以由此得到的放电容量作为高速率放电容量。

[0050] 实施例

[0051] 在将上述环状磷腈化合物的颗粒作为阻燃剂(阻燃剂颗粒)添加至非水电解液的情况下,确认了环状磷腈化合物的添加量与电池的阻燃性的关系。在本例中,首先对使用磷腈化合物 A 作为环状磷腈化合物、改变磷腈化合物 A 的添加量的实验例 1 ~ 8 进行了阻燃性的评价。其中,磷腈化合物 A 的添加量为相对于非水电解液 100 重量 % 的磷腈化合物 A 的重量 %。阻燃性的评价结果如表 1 和图 2 所示。

[0052] [表 1]

[0053]

	添加量 (wt%)	起火・冒烟	破裂・膨胀	内部短路时的 电池温度 (°C)
实验例 1	0.0	冒烟	膨胀	304
实验例 2	1.0	无	膨胀	153
实验例 3	3.5	无	无	108
实验例 4	5.0	无	无	80
实验例 5	7.5	无	无	63
实验例 6	10.0	无	无	52
实验例 7	14.0	无	无	38
实验例 8	20.0	无	无	36

[0054] 如表 1 和图 2 所示,在未添加磷腈化合物 A 的例子(实验例 1)中确认了电池的冒烟和膨胀,在未添加磷腈化合物 A 的例子(实验例 1)和添加 1.0 重量 % 的磷腈化合物 A 的例子(实验例 2)中确认了电池的膨胀。与此相对,在添加 3.5 ~ 20.0 重量 % 的磷腈化合物 A 的例子(实验例 3 ~ 8)中未确认到电池的起火(冒烟)和电池的破裂(膨胀)。由这些结果可知,在添加 3.5 ~ 20.0 重量 % 的磷腈化合物 A 的非水电解液电池中,能够抑制内部短路时的热失控,非水电解液电池的安全性得到提高。即,可知在磷腈化合物 A 的添加量不到 3.5

重量%时,抑制电池的热失控的效果不够充分。因此,磷腈化合物A的添加量优选相对于非水电解液100重量%至少为3.5重量%。另外,也可以不确定磷腈化合物A的添加量的上限。但是,根据表1和图2,虽然能够确认在磷腈化合物A的添加量为3.5~14重量%时内部短路时的电池温度显著地变化,但是不能确认在磷腈化合物A的添加量为14~20重量%时内部短路时的电池温度存在大的变化。因此,考虑到相对于阻燃剂的添加量的阻燃效果和电池的制造成本,能够将磷腈化合物A的添加量的上限设为14重量%。

[0055] 此外,对使用磷腈化合物B作为环状磷腈化合物、改变磷腈化合物B的添加量的实验例9~16也进行了阻燃性的评价。其中,磷腈化合物B的添加量为相对于非水电解液100重量%的磷腈化合物B的重量%。阻燃性的评价结果如表2和图3所示。

[0056] [表2]

[0057]

	添加量 (wt%)	起火·冒烟	破裂·膨胀	内部短路时的 电池温度 (°C)
实验例 9	0.0	冒烟	膨胀	304
实验例 10	1.0	无	膨胀	163
实验例 11	3.5	无	无	105
实验例 12	5.0	无	无	82
实验例 13	7.5	无	无	59
实验例 14	10.0	无	无	51
实验例 15	14.0	无	无	46
实验例 16	20.0	无	无	38

[0058] 如表2和图3所示,在未添加磷腈化合物B的例子(实验例9)中确认了电池的冒烟和膨胀。另外,在添加1.0重量%的磷腈化合物B的例子(实验例10)中,虽然未能确认电池的起火(冒烟),但是确认到电池的膨胀。与此相对,在添加3.5~20.0重量%的磷腈化合物B的例子(实验例11~16)中未确认到电池的起火(冒烟)和电池的破裂(膨胀)。由这些结果可知,在添加磷腈化合物B的情况下,也为如下情形:使添加量为3.5~20.0重量%的非水电解液电池能够抑制内部短路时的热失控,非水电解液电池的安全性得到提高。即,可知在磷腈化合物B的添加量不到3.5重量%时,抑制电池的热失控的效果不够充分。因此,磷腈化合物B的添加量也优选相对于非水电解液100重量%至少为3.5重量%。

[0059] 接着,在将环状磷腈化合物的颗粒作为阻燃剂颗粒添加至非水电解液的情况下,确认了环状磷腈化合物的添加量与电池特性的关系。在本例中,对使用磷腈化合物A作为环状磷腈化合物、改变磷腈化合物A的添加量的实验例17~24进行了电池特性的评价(高速率放电试验)。在该情况下,磷腈化合物A的添加量也为相对于非水电解液100重量%的磷腈化合物A的重量%。此外,电池特性以未添加磷腈化合物A的例子(实验例17)的高速率放电容量作为100%,与此相比较得到的添加1.0~20.0重量%的磷腈化合物A的例子(实验例18~24)的高速率放电容量(%)表示。阻燃性的评价结果如表3和图2所示。

[0060] [表3]

[0061]

	添加量 (wt%)	高速率放电容量 (%)
实验例 17	0.0	100
实验例 18	1.0	100
实验例 19	3.5	100
实验例 20	5.0	99.8
实验例 21	7.5	99.8
实验例 22	10.0	99.6
实验例 23	14.0	99.5
实验例 24	20.0	99.3

[0062] 如表 3 和图 2 所示,当以未添加磷腈化合物 A 的例子(实验例 17) 的高速率放电容量作为 100% 时,在磷腈化合物 A 的添加量为 1.0 ~ 3.5 重量 % 的例子(实验例 18 和 19) 中维持 100% 的高速率放电容量,在磷腈化合物 A 的添加量为 5.0 ~ 20.0 重量 % 的例子(实验例 20 ~ 24) 中也得到 99% 以上的高速率放电容量。这些结果显示即使增加磷腈化合物 A 的添加量,对电池特性也几乎没有影响。即,如果根据使用环境增加磷腈化合物 A 的添加量,也不会使电池特性下降,且能够提高电池的阻燃性。

[0063] 此外,在将环状磷腈化合物的颗粒作为阻燃剂颗粒添加至非水电解液的情况下,确认了环状磷腈化合物的颗粒的平均粒径与电池的阻燃性的关系。在本例中,对使用磷腈化合物 A 作为环状磷腈化合物、改变磷腈化合物 A 的颗粒的平均粒径的实验例 25 ~ 29 进行了阻燃性的评价(针刺试验)。另外,将磷腈化合物 A 的添加量设定为相对于非水电解液 100 重量 % 为 3.5 重量 % (发挥电池的阻燃性的最小限的添加量)。阻燃性的评价结果如表 4 和图 4 所示。

[0064] [表 4]

[0065]

	平均粒径 (μm)	起火·冒烟	破裂·膨胀	内部短路时的 电池温度 ($^{\circ}\text{C}$)
实验例 25	40.0	无	膨胀	135
实验例 26	30.0	无	膨胀	126
实验例 27	20.0	无	无	108
实验例 28	10.0	无	无	93
实验例 29	5.0	无	无	86

[0066] 如表 4 和图 4 所示,当磷腈化合物 A 颗粒的平均粒径为 40 μm (实验例 25) 和 30 μm (实验例 26) 时,确认到电池的膨胀。与此相对,当磷腈化合物 A 颗粒的平均粒径为 5.0 ~ 20 μm (实验例 27 ~ 29) 时,电池的起火(冒烟)和电池的破裂(膨胀)均未得到确认。由这些结果可知,添加有平均粒径为 5.0 ~ 20 μm 的磷腈化合物 A 颗粒的非水电解液电池能够抑制内部短路时的热失控,非水电解液电池的安全性得到提高。即,可知添加有平均粒径超过 20 μm 的磷腈化合物 A 的非水电解液电池抑制电池的热失控的效果不够充分。该结果表示平均粒径为 20 μm 以下的磷腈化合物 A 颗粒在电池异常发热时磷腈化合物 A

[0067] 的一部分从固体向液体转变的速度(液化速度)变快。换言之,可以认为在添加有平均粒径为 20 μm 以下的磷腈化合物 A 颗粒的非水电解液电池中,由于磷腈化合物 A 颗粒

的液化速度变快,液化后的磷腈化合物 A 溶解或分散于非水电解液的速度也变快,抑制电池的热失控的效果得到提高。另一方面,可以认为平均粒径超过 20 μm 的磷腈化合物 A 颗粒即使在异常发热时磷腈化合物 A 的液化速度也很慢,因此抑制电池的热失控的效果受到影响。这样,从阻燃剂的平均粒径与阻燃效果的关系出发,优选磷腈化合物 A 颗粒的平均粒径为 20 μm 以下。另外,考虑到实际上能够制造的磷腈化合物 A 颗粒,优选磷腈化合物 A 颗粒的平均粒径为 5 ~ 20 μm 的范围内。

[0068] 此外,在将环状磷腈化合物的颗粒作为阻燃剂颗粒添加至非水电解液的情况下,确认了环状磷腈化合物的颗粒的熔点与电池的阻燃性的关系。在本例中,作为环状磷腈化合物,对熔点不同的磷腈化合物 A ~ G (实验例 30 ~ 36) 进行了阻燃性的评价(针刺试验)和电池特性的评价(高速率放电试验)。其中,将磷腈化合物 A ~ G 中任一磷腈化合物的添加量均设定为相对于非水电解液 100 重量% 为 3.5 重量% (发挥电池的阻燃性的最小限的添加量)。此外,电池特性以上述表 3 和图 2 所示的电池特性良好的磷腈化合物 A (实验例 32) 的高速率放电容量作为 100%, 以与此相比较得到的各磷腈化合物的高速率放电容量(%) 表示。阻燃性和电池特性的评价结果如表 5 和图 5 所示。

[0069] [表 5]

[0070]

	磷腈 化合物	熔点 ($^{\circ}\text{C}$)	起火·冒烟	破裂·膨胀	内部短路时的 电池温度($^{\circ}\text{C}$)	高速率放 电容量(%)
实验例 30	C	20	无	膨胀	125	38
实验例 31	D	90	无	无	96	99
实验例 32	A	99	无	无	108	100
实验例 33	B	111	无	无	112	100
实验例 34	E	120	无	无	118	99
实验例 35	F	132	无	膨胀	136	100
实验例 36	G	145	无	膨胀	162	99

[0071] 如表 5 和图 5 所示,在熔点为 20 $^{\circ}\text{C}$ 的磷腈化合物 C (实验例 30)、熔点为 132 $^{\circ}\text{C}$ 的磷腈化合物 F (实验例 35) 和熔点为 145 $^{\circ}\text{C}$ 的磷腈化合物 G (实验例 36) 中确认到电池的膨胀。此外,在熔点为 20 $^{\circ}\text{C}$ 的磷腈化合物 C (实验例 30) 中,高速率放电容量显著下降。与此相对,在熔点为 90 ~ 120 $^{\circ}\text{C}$ 的磷腈化合物 A、B、D 和 E (实验例 31 ~ 34) 中,电池的起火(冒烟)、电池的破裂(膨胀)和高速率放电容量的下降均未得到确认。由这些结果可知,添加有熔点为 90 ~ 120 $^{\circ}\text{C}$ 的磷腈化合物的非水电解液电池的电池特性不下降,能够抑制内部短路时的热失控(电池的安全性得到提高)。即,可知在添加有不到 90 $^{\circ}\text{C}$ (常温时为液体) 或超过 120 $^{\circ}\text{C}$ 的磷腈化合物的非水电解液电池中,电池特性或抑制电池的热失控的效果不够充分。在熔点不到 90 $^{\circ}\text{C}$ (常温时为液体) 的磷腈化合物的情况下,由于以溶解于电解液中的状态存在,电解液的粘度升高。因此,电解液中的锂离子的移动受到妨碍,高速率放电特性下降。此外,认为由于熔点不到 90 $^{\circ}\text{C}$ 的磷腈化合物在电池异常发热时(需要发挥电池的阻燃性的情况下) 容易液化而进一步挥发(或气化),此外,由于熔点超过 120 $^{\circ}\text{C}$ 的磷腈化合物即使在电池异常发热时(需要发挥电池的阻燃性的情况下) 也不易液化而容易保持固体的状态,所以不易溶解于非水电解液中,因此,无论在何种情况下抑制内部短路时的热失控

的效果均下降。此外,认为熔点不到 90℃(常温时为液体)的磷腈化合物即使在电池正常时(不需要发挥电池的阻燃性的情况下),也溶解(或分散)于非水电解液中而使非水电解液的粘度增加等,由此使电池特性下降。因此,作为用作阻燃剂的环状磷腈,优选使用熔点为 90 ~ 120℃的磷腈化合物。

[0072] 以上对本发明的实施方式和实施例进行了具体说明。但是,不言而喻,本发明并不限于这些实施方式和实施例,而能够基于本发明的技术思想进行变更。

[0073] 产业上的可利用性

[0074] 根据本发明,能够提供一种非水电解液电池,该非水电解液电池将大量的阻燃剂颗粒添加至非水电解液中,该大量的阻燃剂颗粒由如下材料形成:在非水电解液的温度为非水电解液开始燃烧的可能性变高的基准温度以下作为固体存在,不发挥抑制燃烧的作用,当非水电解液的温度超过基准温度时,至少一部分液化,发挥抑制燃烧的作用,由此,电池特性的下降少,仅在电池内部的温度上升的情况下发挥抑制非水电解液的起火(破裂)的作用。

[0075] 符号的说明

[0076] 1 锂离子二次电池

[0077] 3 正极板

[0078] 5 负极板

[0079] 7 隔板

[0080] 9 非水电解液

[0081] 11 叠层体

[0082] 13 壳体

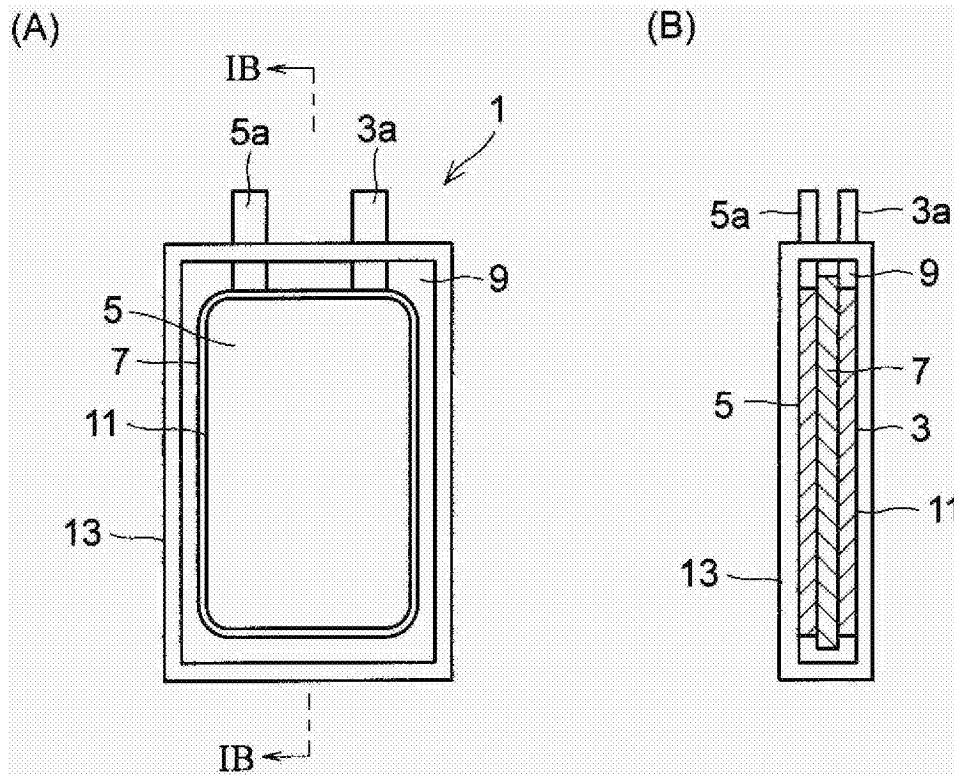


图 1

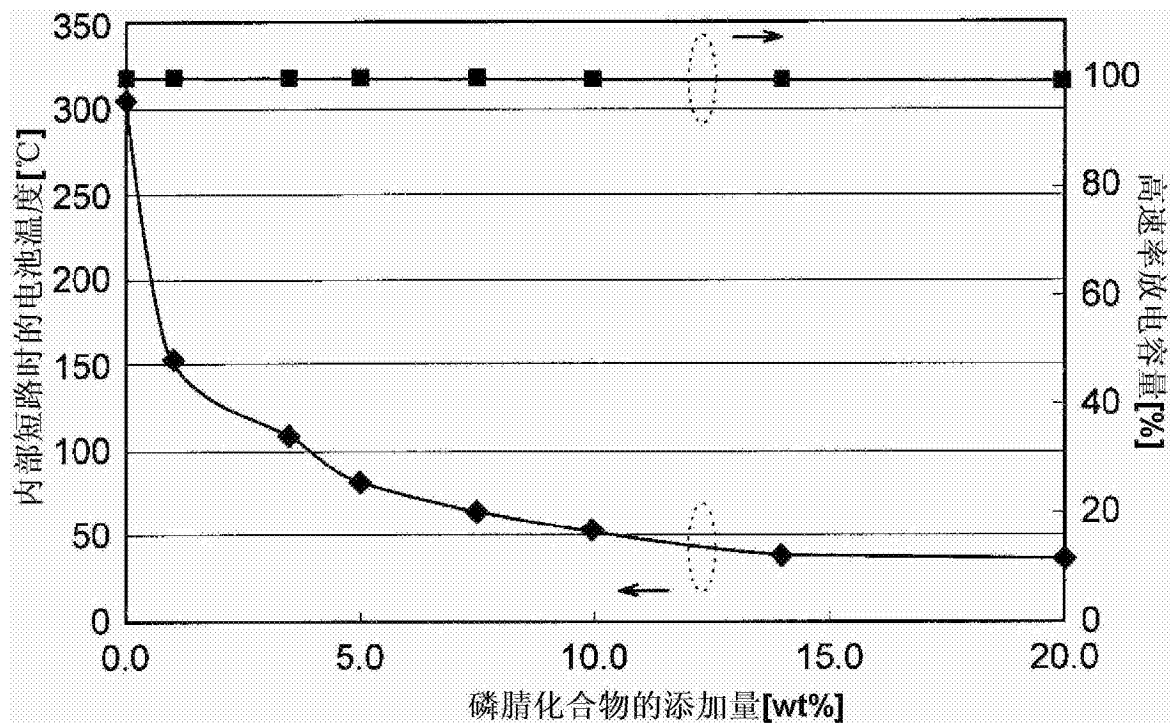


图 2

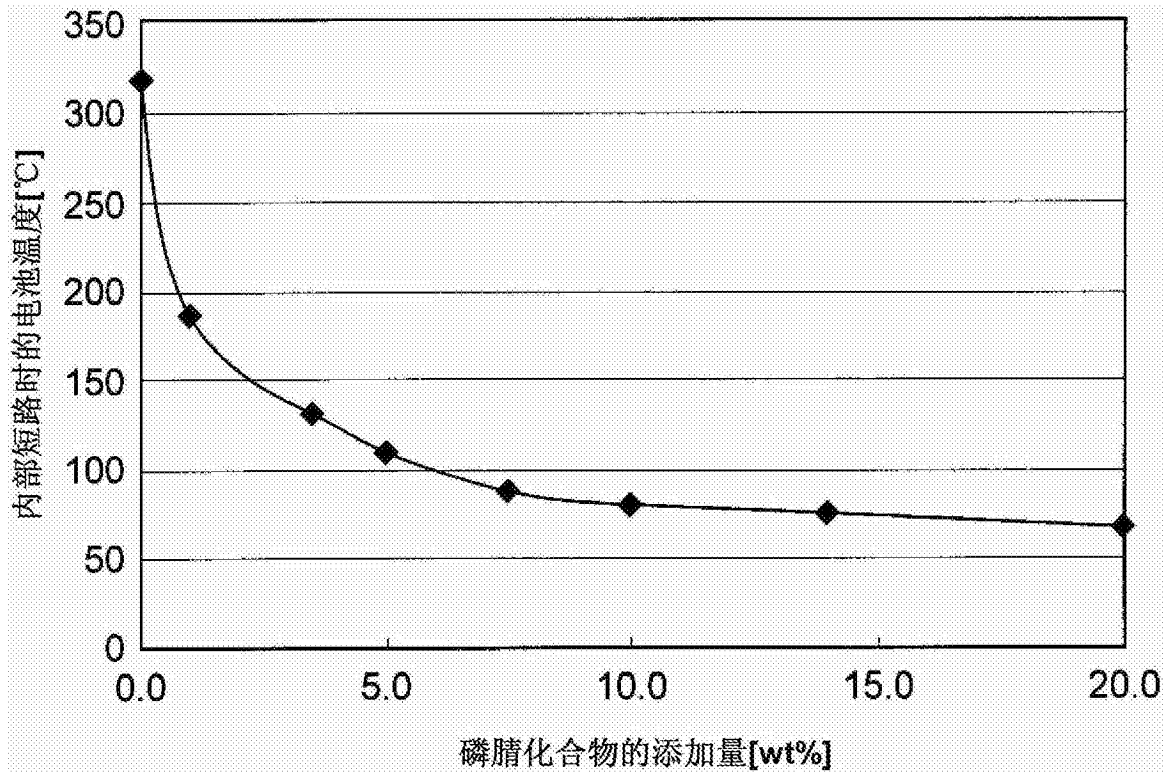


图 3

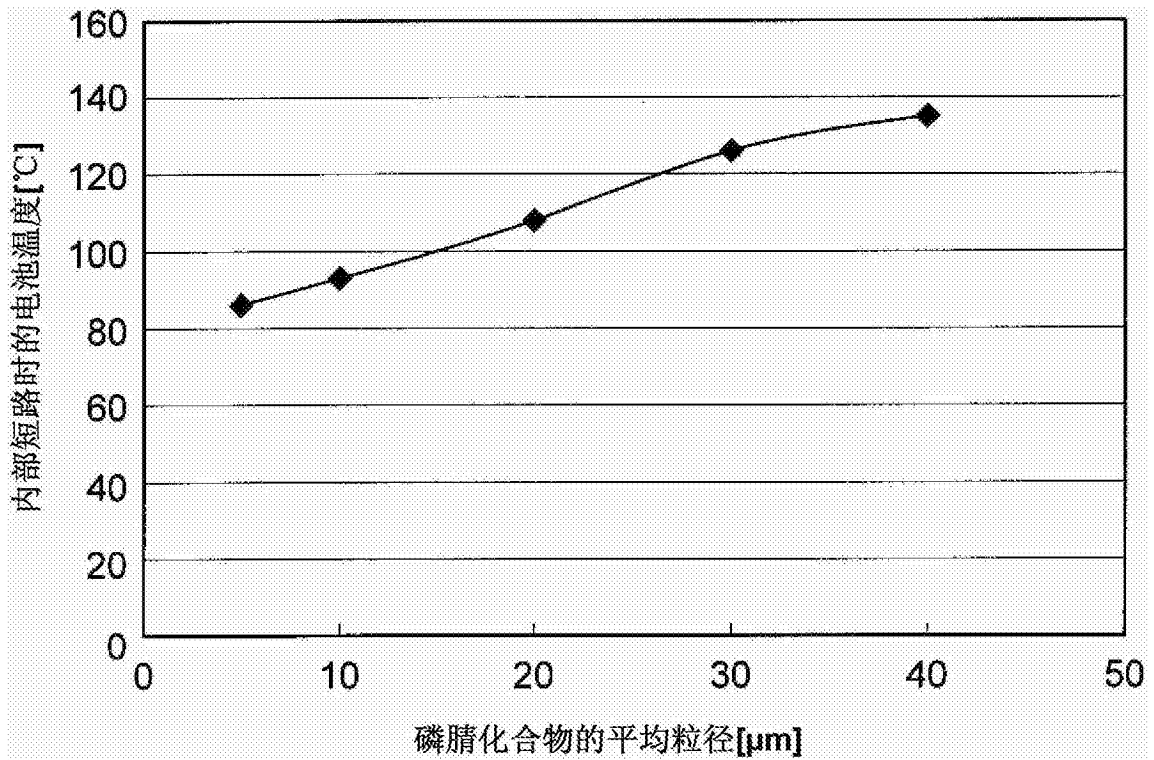


图 4

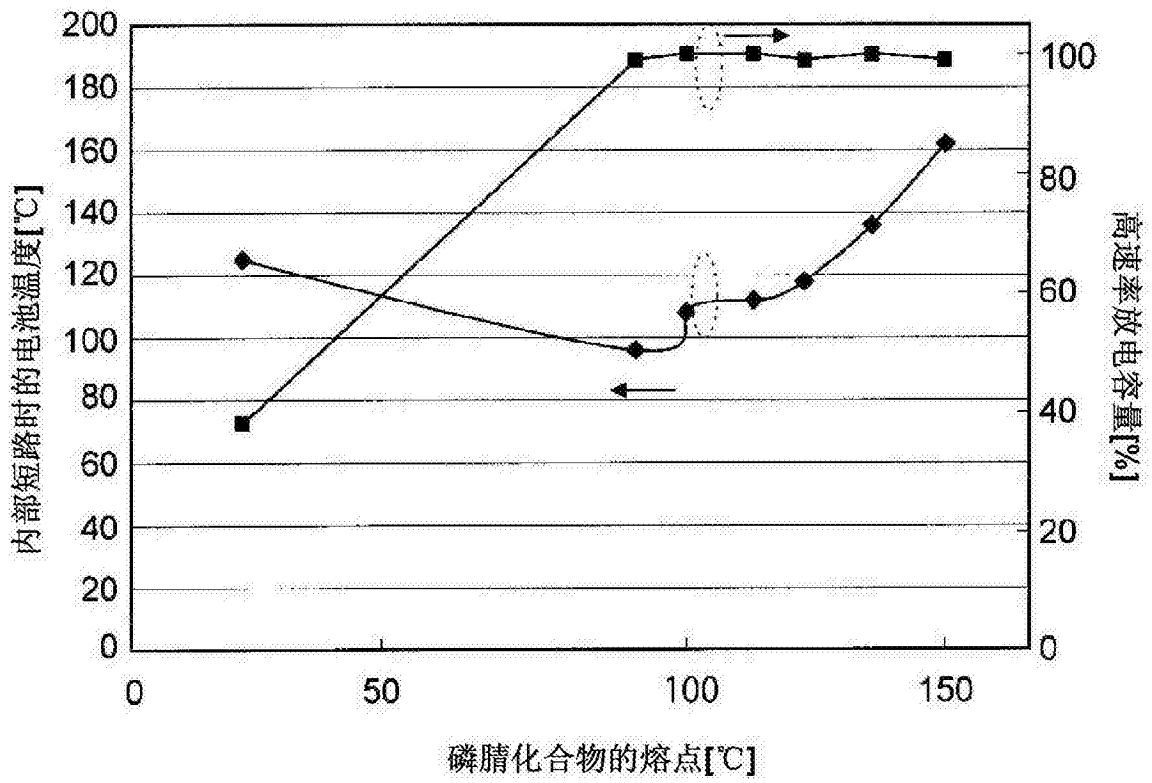


图 5