

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610073277.2

[51] Int. Cl.

H01M 10/40 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 4 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 100481605C

[22] 申请日 2006.4.7

[21] 申请号 200610073277.2

[30] 优先权

[32] 2005.4.8 [33] JP [31] 112051/05

[73] 专利权人 索尼株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 川岛敦道

[56] 参考文献

CN1415123A 2003.4.30

CN1398013A 2003.2.19

JP2001-93572A 2001.4.6

CN1333579A 2002.1.30

WO01/31724A1 2001.5.3

审查员 朱 科

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 宋 莉 贾静环

权利要求书 1 页 说明书 15 页 附图 3 页

[54] 发明名称

电池

[57] 摘要

提供能够改进循环特性的电池。正极和负极在中间有隔膜的情况下相对布置。电解液浸渍在隔膜中。电解液包含具有卤素原子的环状碳酸酯的衍生物如 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮和 4-氯-1,3-二氧戊环-2-酮; 和环状酸酐如琥珀酸酐。该负极具有负极集电体和负极活性材料层, 该负极活性材料层设置在该负极集电体上并在与该负极集电体的至少部分界面上与该负极集电体合金化。

1.一种电池，包括：

正极；

负极；和

电解液，

其中该负极具有负极集电体和负极活性材料层，该负极活性材料层设置在该负极集电体上并在与该负极集电体的至少部分界面上与该负极集电体合金化，且

该电解液包含具有卤素原子的环状碳酸酯的衍生物和环状酸酐，该负极活性材料层通过选自气相沉积法、液相沉积法和焙烧法的至少一种形成在该负极集电体上。

2.权利要求1的电池，其中作为环状酸酐，包含选自琥珀酸酐、戊二酸酐、马来酸酐、邻苯二甲酸酐、2-磺基苯甲酸酐、柠康酸酐、衣康酸酐、二甘醇酸酐、六氟戊二酸酐、3-氟邻苯二甲酸酐、4-氟邻苯二甲酸酐、3,6-环氧-1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐、1,8-萘二甲酸酐、和2,3-萘羧酸酐的至少一种。

3.权利要求1的电池，其中在该电解液中该环状酸酐的含量为0.1重量%-2.5重量%。

4.权利要求1的电池，其中作为环状碳酸酯衍生物，包含4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮和4-氯-1,3-二氧戊环-2-酮的至少一种。

5.权利要求1的电池，其中该负极活性材料层包含锡(Sn)和硅(Si)的至少一种作为构成元素。

电池

相关申请的交叉引用

本发明包含与在2005年4月8日向日本专利局提交的日本专利申请JP 2005-112051 相关的主题，其全部内容在此引入作为参考。

技术领域

本发明涉及使用具有卤原子的环状碳酸酯的衍生物的电池。

背景技术

近年来，已引入了许多便携式电子设备如组合照相机(磁带录像机)、数字静物摄像机、移动电话、个人数字助手和笔记本电脑，并且其尺寸和重量已减小。因此，作为用于电子设备的电源，对于电池，特别是二次电池，已积极促进了用于改善能量密度的研究和开发。特别地，其中碳材料用于负极、锂和过渡金属的复合材料用于正极、且碳酸酯用于电解液的锂离子二次电池已在实际上广泛应用，因为与传统的铅蓄电池和镍镉电池相比，这种锂离子二次电池可提供较高的能量密度。

此外，最近，随着便携式电子设备已复杂化，已要求容量的进一步改善。因此，考虑使用锡(Sn)、硅(Si)等代替碳材料作为负极活性材料。锡的理论容量为994mAh/g，且硅的理论容量为4199mAh/g。该容量明显大于石墨的理论容量(372mAh/g)，且由此期望容量得到改善。特别地，已报道在其中锡或硅的薄膜形成在集电体上的负极中，负极活性材料没有由于锂的嵌入和脱出而粉化，且可保持相对高的放电容量(例如，参见国际公开 No. WO01/031724)。

发明内容

但是，嵌入锂(Li)的锡合金或硅合金具有高活性。因此，有这样的缺点：当使用传统用于电解液的碳酸酯等时，这种碳酸酯等分解且锂被钝化。因此，考虑通过使用具有卤原子的环状碳酸酯的衍生物用于电解液来抑制在

负极中溶剂的分解反应并改善循环特性。但是，抑制电解液的分解反应的效果是不足的，且已期望循环特性的进一步改善。

考虑到这种缺点，在本发明中，期望提供能够改善循环特性的电池。

根据本发明的实施方式，提供一种电池，包括正极、负极和电解液，其中该负极具有负极集电体和负极活性材料层，该负极活性材料层提供在负极集电体上并在与负极集电体的至少部分界面上与负极集电体合金化，且该电解液包含具有卤原子的环状碳酸酯的衍生物和环状酸酐。

根据本发明的实施方式，提供另一电池，包括正极、负极和电解液，其中该负极具有负极集电体和负极活性材料层，该负极活性材料层通过选自气相沉积法、液相沉积法和焙烧法的至少一种形成在负极集电体上，且该电解液包含具有卤原子的环状碳酸酯的衍生物和环状酸酐。

根据本发明实施方式的电池或另一电池，该电解液包含具有卤原子的环状碳酸酯的衍生物和环状酸酐。因此，可抑制电解液的分解反应，且可改善循环特性。

特别地，当在电解液中环状酸酐的含量为 0.1 重量 %-2.5 重量 % 时，可进一步改善循环特性。

本发明的其他和进一步目的、特征和优点将从以下描述中更加充分地体现。

附图说明

图 1 为展示根据本发明第一实施方式的二次电池结构的横截面；

图 2 为展示根据本发明第二实施方式的二次电池结构的横截面；和

图 3 为展示沿图 2 中所示螺旋卷绕电极体的线 I-I 的结构横截面。

具体实施方式

下面将参照附图详细描述本发明的实施方式。

(第一实施方式)

图 1 展示了根据本发明第一实施方式的二次电池的结构。该二次电池是所谓的硬币型二次电池，其中包含在包装帽(cup)11 中的负极 12 和包含在包装壳 13 中的正极 14 与在其中的以电解液浸渍的隔膜 15 层叠。包装帽 11 和包装壳 13 的围缘通过用绝缘衬垫 16 填隙密封。包装帽 11 和包装壳 13

分别由金属如不锈钢和铝(Al)制成。

负极 12 具有,例如,负极集电体 12A 和提供在负极集电体 12A 上的负极活性材料层 12B。负极活性材料层 12B 可提供在负极集电体 12A 的两面或一面上。

负极集电体 12A 优选由包含至少一种不与锂形成金属间化合物的金属元素的金属材料制成。当与锂形成金属间化合物时,负极由于充电和放电而膨胀和收缩,发生结构破坏,且集电性下降。另外,支撑负极活性材料层 12B 的能力下降。在说明书中,除金属元素的单质外,金属材料还包括含两种或多种金属元素的合金或含一种或多种金属元素和一种或多种准金属元素的合金。作为不与锂形成金属间化合物的金属元素,例如,可列举铜(Cu)、镍(Ni)、钛(Ti)、铁(Fe)、或铬(Cr)。

负极集电体 12A 优选包含与负极活性材料层 12B 合金化的金属元素,因为由此可改善负极活性材料层 12B 和负极集电体 12A 之间的接触特性。作为不与锂形成金属间化合物且与负极活性材料层 12B 合金化的金属元素,例如,如后所述,当负极活性材料层 12B 包含硅、锡等作为元素时,可列举铜、镍、或铁。考虑到强度和电导率,优选这些金属元素。

负极集电体 12A 可由单层或多层构成。此外,负极集电体 12A 的表面粗糙度优选为 $0.1\mu\text{m}$ 或更大,以算术平均粗糙度 Ra 计。由此,通过由充电和放电引起的负极活性材料层 12B 的膨胀和收缩产生的应力被分散,且可抑制负极 12 的结构破坏。

负极活性材料层 12B 包含,例如,含选自能够与锂形成合金的金属元素和准金属元素的至少一种作为元素的负极活性材料。特别地,优选包含硅和锡的至少一种作为元素。硅和锡具有高的嵌入和脱出锂的能力,且提供高能量密度。可以单质、合金、或化合物的形式包含这些金属元素和准金属元素。

作为硅的合金或化合物,例如,可列举 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Ni_2Si 、 TiSi_2 、 MoSi_2 、 CoSi_2 、 NiSi_2 、 CaSi_2 、 CrSi_2 、 Cu_3Si 、 FeSi_2 、 MnSi_2 、 NbSi_2 、 TaSi_2 、 VSi_2 、 WSi_2 、 ZnSi_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 SiO_v ($0 < v \leq 2$)、或 LiSiO 。作为锡的合金或化合物,例如,可列举锡与包括在长周期元素周期表的 4-11 族中的元素的合金。另外,可列举 Mg_2Sn 、 SnO_w ($0 < w \leq 2$)、 SnSiO_3 或 LiSnO 。

负极活性材料层 12B 优选通过选自气相沉积法、液相沉积法、和焙烧

法的至少一种方法形成。由此，可抑制由根据充电和放电的负极活性材料层 12B 的膨胀和收缩引起的破坏，且可改善负极活性材料层 12B 中的电子传导率。此外，粘合剂、空隙等可减少或排除，且负极 12 可变为薄膜。在说明书中，词语“通过焙烧法形成活性材料层”是指将含活性材料的粉末与粘合剂混合以形成层，其被热处理，并由此形成与热处理前相比具有更高体积密度且更致密的层。

负极活性材料层 12B 进一步优选在与负极集电体 12A 的界面上至少部分与负极集电体 12A 合金化。特别地，优选在其界面上，负极集电体 12A 的元素在负极活性材料层 12B 中扩散，或负极活性材料层 12B 的元素在负极集电体 12A 中扩散，或两者元素在其中扩散。由此，可改善与负极集电体 12A 的接触特性。合金化经常与通过气相沉积法、液相沉积法、或焙烧法形成负极活性材料层 12B 同时发生。另外，合金化可通过热处理产生，或可在初始充电中发生。在说明书中，上述元素的扩散为合金化形式的一种。

正极 14 具有，例如，正极集电体 14A 和提供在正极集电体 14A 上的正极活性材料层 14B。进行布置，使得正极活性材料层 14B 侧与负极活性材料层 12B 相对。正极集电体 14A 由，例如，铝、镍、不锈钢等制成。

正极活性材料层 14B 包含，例如，一种或多种能够嵌入和脱出锂的正极材料作为正极活性材料。根据需要，正极活性材料层 14B 可包含电导体如碳材料和粘合剂如聚偏二氟乙烯。作为能够嵌入和脱出锂的正极材料，例如，优选由通式 Li_xMIO_2 表示的含锂的金属复合氧化物，因为该含锂的金属复合氧化物可产生高电压并具有高密度，其容许二次电池的进一步高的容量。例如，MI 表示一种或多种过渡金属，且优选为钴和镍的至少一种。 x 根据电池的充电和放电状态变化，且通常在 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 的范围内。作为这种含锂的金属复合氧化物的具体实例，可列举 LiCoO_2 、 LiNiO_2 等。

隔膜 15 将负极 12 和正极 14 分开，防止由两个电极接触引起的电流短路，并让锂离子通过。隔膜 15 由，例如，聚乙烯或聚丙烯制成。

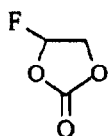
浸渍在隔膜 15 中的电解液包含，例如，溶剂和溶于该溶剂的电解质盐。

溶剂包含电容率为 30 或更高的高介电常数的溶剂。由此，可增加锂离子的数量。

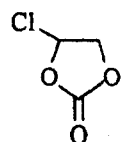
高介电常数溶剂包含具有卤原子的环状碳酸酯衍生物，因为由此可抑

制溶剂的分解反应。这种环状碳酸酯的具体实例包括化学式 1-1 中所示的 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮、4-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮、4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮、4-二氟-5-氟-1,3-二氧戊环-2-酮、4-氟甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、4-三氟甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式 1-2 中所示的 4-氯-1,3-二氧戊环-2-酮、和 4,5-二氯-1,3-二氧戊环-2-酮。特别地,优选 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮或 4-氯-1,3-二氧戊环-2-酮,且尤其是,期望 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮,因为由此可获得较高的效果。可单独使用环状碳酸酯衍生物的一种,或可通过混合使用其多种。

化学式 1-1



化学式 1-2



作为高介电常数溶剂,可将其他高介电常数溶剂与上述环状碳酸酯的衍生物混合。作为其他高介电常数溶剂,例如,可列举环状碳酸酯如碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸亚乙烯酯、和碳酸乙烯基亚乙酯;内酯如 γ -丁内酯和 γ -戊内酯;内酰胺如 N-甲基-2-吡咯烷酮;环状氨基甲酸酯如 N-甲基-2-噁唑烷酮;或砷化合物如四亚甲基砷。可单独使用其他高介电常数溶剂的一种,或可通过混合使用其多种。

此外,优选将粘度为 $1\text{mPa}\cdot\text{s}$ 或更小的低粘度溶剂与高介电常数溶剂混合。由此,可获得高的离子传导率。作为低粘度溶剂,例如,可列举链状碳酸酯如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、和碳酸甲乙酯;链状羧酸酯如乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯、异丁酸甲酯、三甲基乙酸甲酯、和三甲基乙酸乙酯;链状酰胺如 N,N-二甲基乙酰胺;链状氨基甲酸酯如 N,N-甲基二乙基氨基甲酸酯和 N,N-乙基二乙基氨基甲酸酯;醚如 1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃、四氢吡喃、和 1,3-二氧戊环。可单独使用低粘度溶剂的一种,或可通过混合使用其多种。

作为电解质盐,例如,可列举无机锂盐如六氟磷酸锂(LiPF_6)、四氟硼酸锂(LiBF_4)、六氟砷酸锂(LiAsF_6)、六氟锑酸锂(LiSbF_6)、高氯酸锂(LiClO_4)、

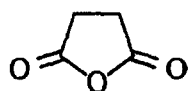
和四氯铝酸锂(LiAlCl_4); 全氟链烷磺酸盐衍生物的锂盐如三氟甲磺酸锂(LiCF_3SO_3)、锂双(三氟甲烷磺)酰亚胺($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$)、锂双(五氟乙烷磺)酰亚胺($(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$)、和三(三氟甲烷磺)甲基锂($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$)。可单独使用一种电解质盐, 或可通过混合使用其多种。

电解液可进一步包含环状酸酐作为添加剂。由此, 可进一步抑制电解液的分解反应。

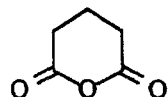
作为环状酸酐, 例如, 可列举由羧酸-羧酸形成的化合物、由羧酸-磺酸形成的化合物、或由磺酸-磺酸形成的化合物。

环状酸酐的具体实例包括化学式 2-1 中所示的琥珀酸酐、化学式 2-2 中所示的戊二酸酐、化学式 2-3 中所示的马来酸酐、化学式 2-4 中所示的邻苯二甲酸酐、化学式 2-5 中所示的 2-磺基苯甲酸酐、化学式 2-6 中所示的柠康酸酐、化学式 2-7 中所示的衣康酸酐、化学式 2-8 中所示的二甘醇(diglycolic)酸酐、化学式 2-9 中所示的六氟戊二酸酐、邻苯二甲酸酐衍生物如化学式 2-10 中所示的 3-氟邻苯二甲酸酐和如化学式 2-11 中所示的 4-氟邻苯二甲酸酐、化学式 2-12 中所示的 3,6-环氧-1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐、化学式 2-13 中所示的 1,8-萘二甲酸酐、化学式 2-14 中所示的 2,3-萘羧酸酐、1,2-环烷二羧酸酐如 1,2-环戊烷二羧酸酐和 1,2-环己烷二羧酸酐、1,2-环烯二羧酸酐如 1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐和 3,4,5,6-四氢邻苯二甲酸酐、和均苯四酸二酐。

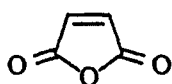
化学式 2-1



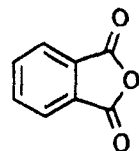
化学式 2-2



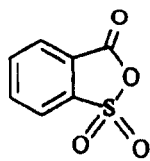
化学式 2-3



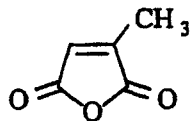
化学式 2-4



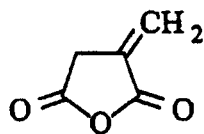
化学式 2-5



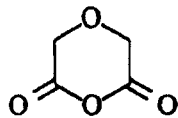
化学式 2-6



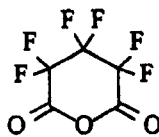
化学式 2-7



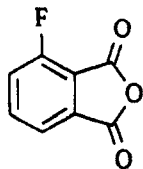
化学式 2-8



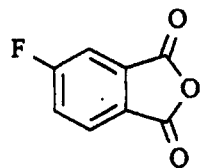
化学式 2-9



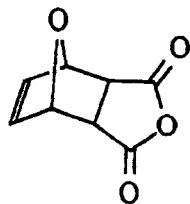
化学式 2-10



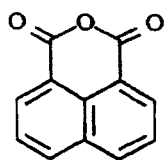
化学式 2-11



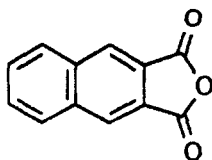
化学式 2-12



化学式 2-13



化学式 2-14



上述环状酸酐的含量优选为整个电解液的 0.1 重量 %-2.5 重量 %。在该范围内, 可获得高效果。

例如, 可如下制造二次电池。

首先, 例如, 制备由金属箔制成的负极集电体 12A。通过气相沉积法或液相沉积法在负极集电体 12A 上形成负极活性材料层 12B。另外, 可在集电体 12A 上形成含粒状负极活性材料的前体层, 且然后焙烧该生成物并由此形成负极活性材料层 12B。另外, 可通过将气相沉积法、液相沉积法和焙烧法的两种或三种方法组合形成负极活性材料层 12B。

作为气相沉积法, 例如, 可列举物理沉积法或化学沉积法。特别地, 可列举真空气相沉积法、溅射法、离子电镀法、激光烧蚀法、CVD(化学气相沉积)法等。作为液相沉积法, 可使用已知的技术如电镀和化学镀。对于焙烧法, 可利用已知的技术如气氛焙烧法、反应性焙烧法、和热压焙烧法。

接着, 如果必要的话, 优选在真空气氛下或在非氧化环境下进行热处理。有时, 当形成负极活性材料层 12B 时, 在负极活性材料层 12B 和负极集电体 12A 之间的至少部分界面合金化。但是, 可提供热处理进一步促进合金化。

此外, 通过在正极集电体 14A 上形成正极活性材料层 14B 而形成正极 14。正极活性材料层 14B 通过如下形成: 例如将正极活性材料、电导体和粘合剂分散在分散介质中, 用该生成物涂覆正极集电体 14A, 使分散介质挥发, 并然后压缩模塑该生成物。

接着, 例如, 将负极 12、浸渍有电解液的隔膜 15、和正极 14 层叠, 将该层叠物插入电池帽 11 和外部壳 13, 其被填隙。由此, 获得图 1 中所示二次电池。

在该二次电池中, 当充电时, 例如, 锂离子从正极 14 脱出并通过电解

液嵌入负极 12 中。当放电时,例如,锂离子从负极 12 脱出并通过电解液嵌入正极 14 中。然后,由于在电解液中包含具有卤素原子的环状碳酸酯的衍生物和环状酸酐,因此可抑制电解液的分解反应。

如上,根据该实施方式,由于在电解液中包含具有卤素原子的环状碳酸酯的衍生物和环状酸酐,因此可抑制电解液的分解反应,且可改善循环特性。

特别地,当在电解液中环状酸酐的含量为 0.1 重量%-2.5 重量%时,可进一步改善循环特性。

(第二实施方式)

图 2 展示了根据本发明第二实施方式的二次电池的结构。在该二次电池中,其中附着有引线 21 和 22 的螺旋卷绕电极体 20 包含在膜包装元件 30 内部。由此,可减小尺寸、重量和厚度。

例如,引线 21 和 22 分别以相同的方向从包装元件 30 内部引向外部。引线 21 和 22 分别由例如金属材料如铝、铜、镍和不锈钢制成,且为薄板状或网状。

包装元件 30 由矩形铝层压膜制成,在该层压膜中例如尼龙膜、铝箔、和聚乙烯膜以此顺序结合在一起。例如布置包装元件 30,使得聚乙烯膜侧与螺旋卷绕电极体 20 相对,且各自外缘通过熔焊或粘合剂彼此接触。用于防止外部空气侵入的粘附膜 31 插入在包装元件 30 和引线 21、22 之间。粘附膜 31 由对引线 21 和 22 具有接触特性的材料制成,例如,由聚烯烃树脂如聚乙烯、聚丙烯、改性聚乙烯和改性聚丙烯制成。

外部元件 30 可由具有其他结构的层压膜、高分子量膜如聚丙烯、或金属膜代替上述铝层压膜制成。

图 3 展示了沿图 2 所示的螺旋卷绕电极体 20 的线 I-I 的横截面结构。在螺旋卷绕电极体 20 中,负极 23 和正极 24 与在其中的隔膜 25 和电解质层 26 层叠并卷绕。其最外围由保护带 27 保护。

负极 23 具有这样的结构:其中负极活性材料层 23B 提供在负极集电体 23A 的两面上。正极 24 具有这样的结构:其中正极活性材料层 24B 提供在正极集电体 24A 的两面上。进行布置,使得正极活性材料层 24B 与负极活性材料层 23B 相对。负极集电体 23A、负极活性材料层 23B、正极集电体 24A、正极活性材料层 24B 和隔膜 25 的结构与在第一实施方式中的负极集

电体 12A、负极活性材料层 12B、正极集电体 14A、正极活性材料层 14B 和隔膜 15 类似。

电解质层 26 由所谓的凝胶状电解质制成，在该凝胶状电解质中电解液保持在高分子量化合物中。优选凝胶状电解质，因为可获得高的离子传导率且可防止电池的液体泄漏。电解液的结构与第一实施方式的电解液的结构类似。作为高分子量材料，例如，可列举聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯、偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物、聚环氧乙烷等。

例如，如下制造该二次电池。

首先，分别在负极 23 和正极 24 上形成其中电解液保持在高分子量化合物中的电解质层 26。之后，将引线 21 附着到负极集电体 23A 的末端上，且将引线 22 附着到正极集电体 24A 的末端上。接着，将形成有电解质层 26 的负极 23 和正极 24 与在其中的隔膜 25 层叠，以获得层叠物。之后，将该层叠物在纵向上卷绕，并将保护带 27 粘附到其最外围以形成螺旋卷绕电极体 20。最后，例如，将螺旋卷绕电极体 20 夹在包装元件 30 之间，且外部元件 30 的外缘通过热熔焊等接触，以密封螺旋卷绕电极体 20。然后，将粘附膜 31 插入引线 21、22 和外部元件 30 之间。由此获得图 2 和 3 所示的二次电池。

该二次电池以与第一实施方式相同的方式工作，并具有类似于第一实施方式的效果。

实施例

进一步，将详细描述本发明的具体实施例。

(实施例 1-1 至 1-15)

制造图 1 中所示的硬币型二次电池。首先，通过溅射法在厚 $15\mu\text{m}$ 由铜箔制成的负极集电体 12A 上形成厚 $5\mu\text{m}$ 由硅制成的负极活性材料层 12B。之后，将形成有负极活性材料层 12B 的负极集电体 12A 冲压成直径为 16mm 的圆形，并形成负极 12。

此外，将作为正极活性材料的 94 重量份锂-钴复合氧化物(LiCoO_2)、3 重量份作为电导体的石墨、和 3 重量份作为粘合剂的聚偏二氟乙烯混合。将该混合物与作为溶剂的 N-甲基-2-吡咯烷酮一起添加以获得正极混合物浆。接着，用获得的正极混合物浆均匀地涂覆厚 $20\mu\text{m}$ 由铝箔制成的正极集电体 14A，其被干燥以形成 $70\mu\text{m}$ 厚的正极活性材料层 14B。之后，将形成

有正极活性材料层 14B 的正极集电体 14A 冲压成直径为 15mm 的圆形，以形成正极 14。

接着，将负极 12 和正极 14 与在其中的厚 25 μ m 由多微孔聚丙烯膜制成的隔膜 15 层叠。之后，将 0.1g 电解液注入隔膜 15。将生成物插入在由不锈钢制成的包装帽 11 和包装壳 13 中，其被填隙。由此，获得图 1 中所示二次电池。如下制备电解液。将作为高介电常数溶剂的具有卤素原子的环状碳酸酯的衍生物、作为低粘度溶剂的碳酸二甲酯、和作为电解质盐的六氟磷酸锂以重量比环状碳酸酯衍生物：碳酸二甲酯：六氟磷酸锂 = 42: 42: 16 混合。此外，作为添加剂，将环状酸酐加入该混合物中，使得环状酸酐的含量为 1 重量%。然后，对于环状碳酸酯衍生物，在实施例 1-1 中使用 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮，且在实施例 1-2 至 1-15 中使用 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮。对于环状酸酐，在实施例 1-1 和 1-2 中使用琥珀酸酐，在实施例 1-3 中使用戊二酸酐，在实施例 1-4 中使用马来酸酐，在实施例 1-5 中使用邻苯二甲酸酐，在实施例 1-6 中使用 2-磺基苯甲酸酐，在实施例 1-7 中使用柠檬酸酐，在实施例 1-8 中使用衣康酸酐，在实施例 1-9 中使用二甘醇酸酐，在实施例 1-10 中使用六氟戊二酸酐，在实施例 1-11 中使用 3-氟邻苯二甲酸酐，在实施例 1-12 中使用 4-氟邻苯二甲酸酐，在实施例 1-13 中使用 3,6-环氧-1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐，在实施例 1-14 中使用 1,8-萘二甲酸酐，且在实施例 1-15 中使用 2,3-萘羧酸酐。

作为相对于实施例 1-1 至 1-15 的比较例 1-1 和 1-2，以与实施例 1-1 至 1-15 相同的方式制造二次电池，除了使用 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮或 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮作为高介电常数溶剂，且不使用添加剂以外。此外，作为比较例 1-3，以与实施例 1-1 至 1-15 相同的方式制造二次电池，除了使用碳酸亚乙酯作为高介电常数溶剂，且使用琥珀酸酐作为添加剂以外。

对于实施例 1-1 至 1-15 和比较例 1-1 至 1-3 获得的二次电池，重复充电和放电，其中以 1.77mA 进行充电 12 小时直到上限 4.2V，将电池静置休息 10 分钟，且以 1.77mA 进行放电直到达到 2.5V。然后获得第 50 次循环时的放电容量保持率。以(第 50 次循环时的放电容量/初始放电容量)×100(%)计算第 50 次循环时的放电容量保持率。结果示于表 1 中。

表 1

	负极活性材料	高介电常数溶剂	环状酸酐	放电容量保持率(%)
实施例 1-1	Si	CIEC	琥珀酸酐	82.3
实施例 1-2		FEC	琥珀酸酐	89.1
实施例 1-3			戊二酸酐	89.7
实施例 1-4			马来酸酐	89.6
实施例 1-5			邻苯二甲酸酐	91.7
实施例 1-6			2-磺基苯甲酸酐	89.6
实施例 1-7			柠康酸酐	88.0
实施例 1-8			衣康酸酐	93.1
实施例 1-9			二甘醇酸酐	91.5
实施例 1-10			六氟戊二酸酐	91.7
实施例 1-11			3-氟邻苯二甲酸酐	90.0
实施例 1-12			4-氟邻苯二甲酸酐	90.1
实施例 1-13			3,6-环氧-1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐	88.7
实施例 1-14			1,8-萘二甲酸酐	88.0
实施例 1-15			2,3-萘羧酸酐	89.8
比较例 1-1	Si	CIEC	未加入	68.5
比较例 1-2		FEC	未加入	75.7
比较例 1-3		碳酸亚乙酯	琥珀酸酐	47.0

CIEC: 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮

FEC: 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮

如表 1 所证明的, 根据使用 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮和环状酸酐的实施例 1-1 或使用 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮和环状酸酐的实施例 1-2 至 1-15, 与不使用环状酸酐的比较例 1-1 或比较例 1-2 相比, 分别可获得放电容量保持率的更高值, 且此外, 与不使用 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮或 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮的比较例 1-3 相比, 可获得更高的放电容量保持率。

即,发现当在电解液中包含具有卤素原子的环状碳酸酯衍生物和环状酸酐时,可改善循环特性。

(实施例 2-1 至 2-15)

以与实施例 1-1 至 1-15 相同的方式制造硬币型二次电池,除了锡用于负极活性材料,且通过气相沉积法在 15 μm 厚由铜箔制成的负极集电体 12A 上形成 5 μm 厚由锡制成的负极活性材料层 12B 以外。

作为相对于实施例 2-1 至 2-15 的比较例 2-1 至 2-3,以与实施例 2-1 至 2-15 相同的方式制造硬币型二次电池,除了不使用 4-氯-1,3-二氧戊环-2-酮或 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮,或不加入添加剂以外,即除了使用与比较例 1-1 至 1-3 中类似的电解液以外。

对于实施例 2-1 至 2-15 和比较例 2-1 至 2-3 获得的二次电池,以与实施例 1-1 至 1-15 相同的方式获得第 50 次循环时的放电容量保持率,结果示于表 2 中。

表 2

	负极活性材料	高介电常数溶剂	环状酸酐	放电容量保持率(%)
实施例 2-1	Sn	CIEC	琥珀酸酐	84.4
实施例 2-2		FEC	琥珀酸酐	91.3
实施例 2-3			戊二酸酐	92.0
实施例 2-4			马来酸酐	91.9
实施例 2-5			邻苯二甲酸酐	94.0
实施例 2-6			2-磺基苯甲酸酐	91.9
实施例 2-7			柠康酸酐	90.2
实施例 2-8			衣康酸酐	95.5
实施例 2-9			二甘醇酸酐	93.8
实施例 2-10			六氟戊二酸酐	94.0
实施例 2-11			3-氟邻苯二甲酸酐	92.3
实施例 2-12			4-氟邻苯二甲酸酐	92.4
实施例 2-13			3,6-环氧-1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐	91.0

实施例 2-14			1,8-萘二甲酸酐	90.2
实施例 2-15			2,3-萘羧酸酐	92.1
比较例 2-1	Sn	CIEC	未加入	70.2
比较例 2-2		FEC	未加入	77.6
比较例 2-3		碳酸亚乙酯	琥珀酸酐	49.4

CIEC: 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮

FEC: 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮

如表 2 所证明的, 与实施例 1-1 至 1-15 类似, 根据使用 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮和环状酸酐的实施例 2-1 或使用 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮和环状酸酐的实施例 2-2 至 2-15, 与不使用环状酸酐的比较例 2-1 或比较例 2-2 相比, 分别可获得放电容量保持率的更高值, 且此外, 与不使用 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮或 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮的比较例 2-3 相比, 可获得更高的放电容量保持率。

即, 发现即使当使用其他负极活性材料时, 只要在电解液中包含具有卤素原子的环状碳酸酯衍生物和环状酸酐时, 就可改善循环特性。

(实施例 3-1 至 3-3 和 4-1 至 4-3)

以与实施例 1-2 和 2-2 相同的方式制造二次电池, 除了在电解液中的琥珀酸酐的量变为 2.5 重量%、2.0 重量%、或 0.1 重量%以外。

对于实施例 3-1 至 3-3 和 4-1 至 4-3 的二次电池, 以与实施例 1-1 至 1-15 相同的方式获得第 50 次循环时的放电容量保持率。结果与实施例 1-2 和 2-2、比较例 1-2 和 2-2 的结果一起示于表 3 和表 4 中。

表 3

	负极活性材料	高介电常数溶剂	环状酸酐		放电容量保持率(%)
			种类	含量(重量%)	
实施例 3-1	Si	FEC	琥珀酸酐	2.5	76.1
实施例 3-2				2.0	76.7
实施例 1-2				1.0	89.1
实施例 3-3				0.1	77.8
比较例 1-2	Si	FEC	未加入	0	75.7

FEC: 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮

表 4

	负极活性材料	高介电常数溶剂	环状酸酐		放电容量保持率(%)
			种类	含量(重量%)	
实施例 4-1	Sn	FEC	琥珀酸酐	2.5	78.0
实施例 4-2				2.0	79.8
实施例 2-2				1.0	91.3
实施例 4-3				0.1	81.8
比较例 2-2	Sn	FEC	未加入	0	77.6

FEC: 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮

如表 3 和 4 所证明的,有这样的趋势:随着电解液中琥珀酸酐的含量增加,放电容量保持率增加,展现出最大值,并然后降低。

即,发现在电解液中环状酸酐的含量优选为 0.1 重量 %-2.5 重量%。

已参照实施方式和实施例描述了本发明。但是,本发明不限于实施方式和实施例,且可进行各种改进。例如,在上述实施方式和上述实施例中,已对使用电解液或其中电解液保持在高分子量化合物中的凝胶状电解质作为电解质的情况给出了描述。但是,可使用其他电解质。作为其他电解质,例如,可列举离子导电无机化合物如离子导电陶瓷、离子导电玻璃、和离子晶体与电解液的混合物;其他无机化合物和电解液的混合物;上述无机化合物与凝胶状电解质的混合物。

此外,在上述实施方式和上述实施例中,已以硬币型或层压膜型二次电池的具体实例给出了描述。但是,本发明可类似地应用于具有其他形状的二次电池如钮扣型、圆柱型、方型、薄型、或大尺寸二次电池,或具有其他结构如层压结构的二次电池。此外,除二次电池外,本发明还可应用于其他电池如一次电池。

本领域技术人员应当理解,在所附权利要求或其等价物的范围内,根据设计要求和因素,可进行各种改进、组合、再组合和变化。

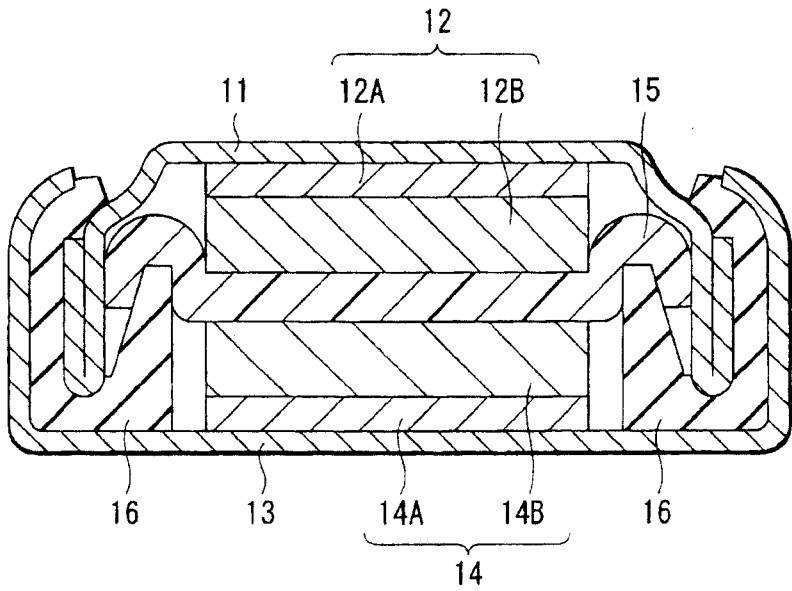


图 1

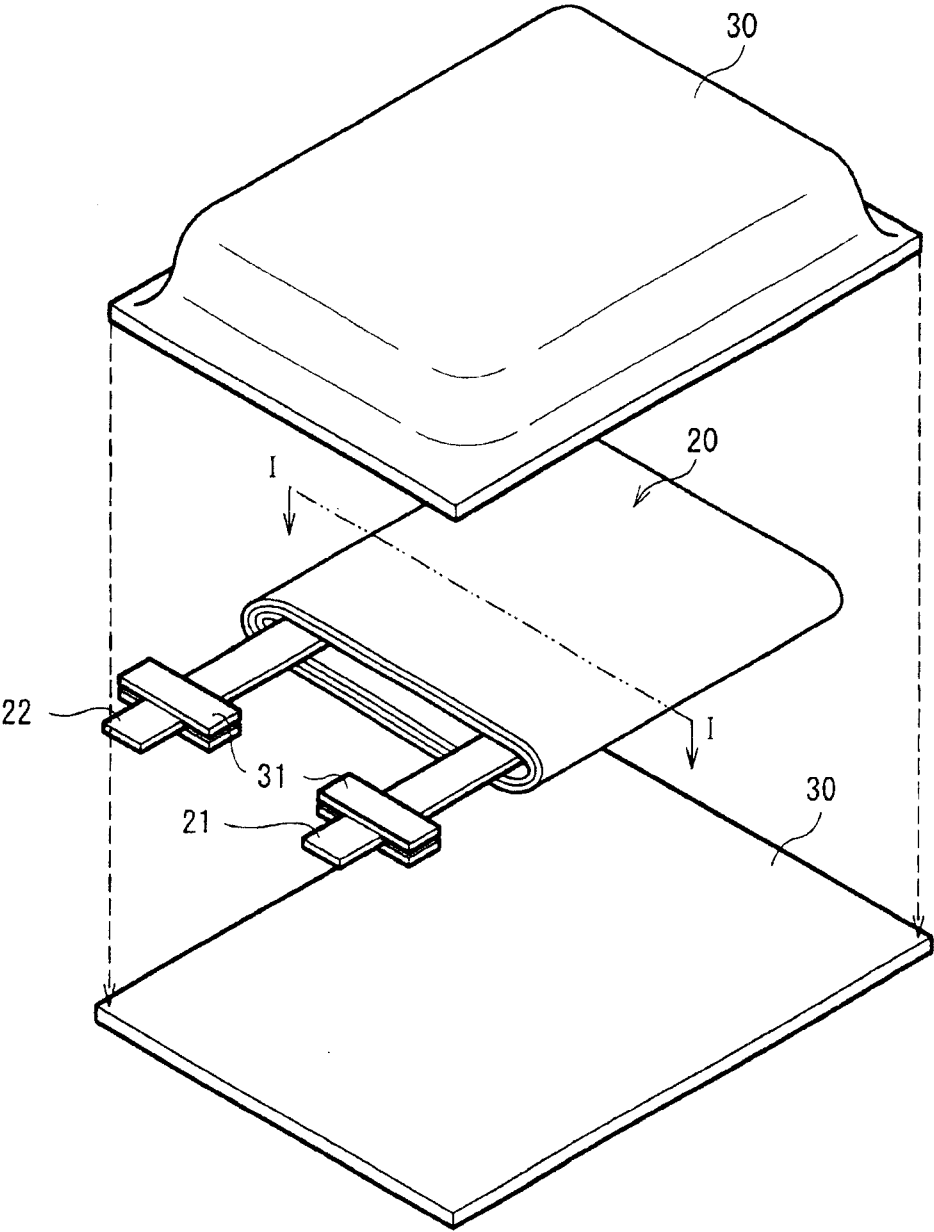


图 2

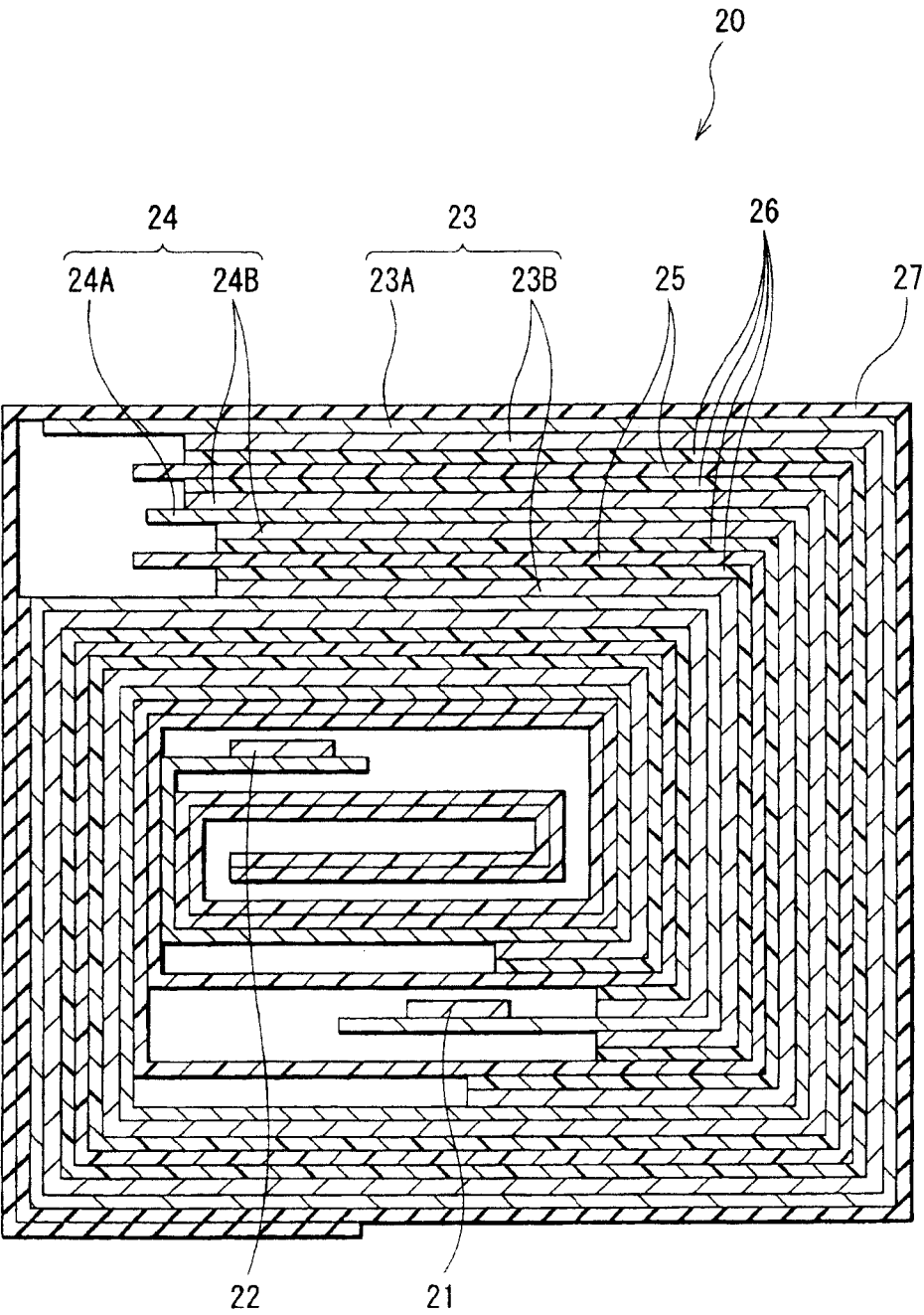


图 3