



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117296179 A

(43) 申请公布日 2023. 12. 26

(21) 申请号 202280033457.5

(22) 申请日 2022.05.26

(30) 优先权数据

2021-094572 2021.06.04 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.11.07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/021609 2022.05.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/255224 JA 2022.12.08

(71) 申请人 三井化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 水野悠 杉原裕理

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

专利代理师 焦成美

(51) Int.Cl.

H01M 10/0567 (2006.01)

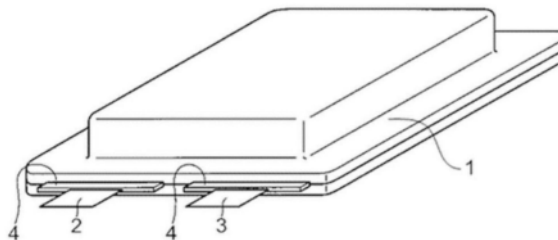
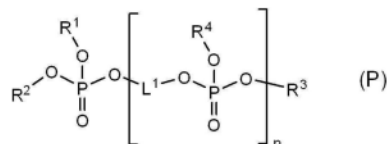
权利要求书2页 说明书22页 附图1页

(54) 发明名称

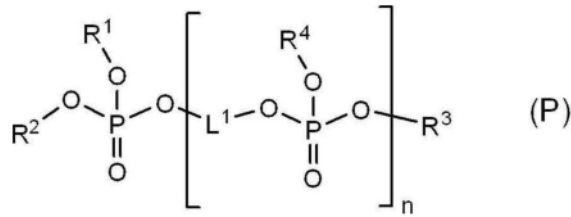
电池用非水电解液、锂二次电池前体、锂二次电池的制造方法、及锂二次电池

(57) 摘要

电池用非水电解液,其含有式(P)表示的化合物、和硫酸酯化合物。式(P)中, $R^1 \sim R^4$ 各自独立地表示碳原子数1~6的烷基或碳原子数6~12的芳基, L^1 表示碳原子数1~6的亚烷基或碳原子数6~12的亚芳基, n 表示0~2的整数。在 n 为2的情况下,2个 R^4 可以相同也可以不同,2个 L^1 可以相同也可以不同。



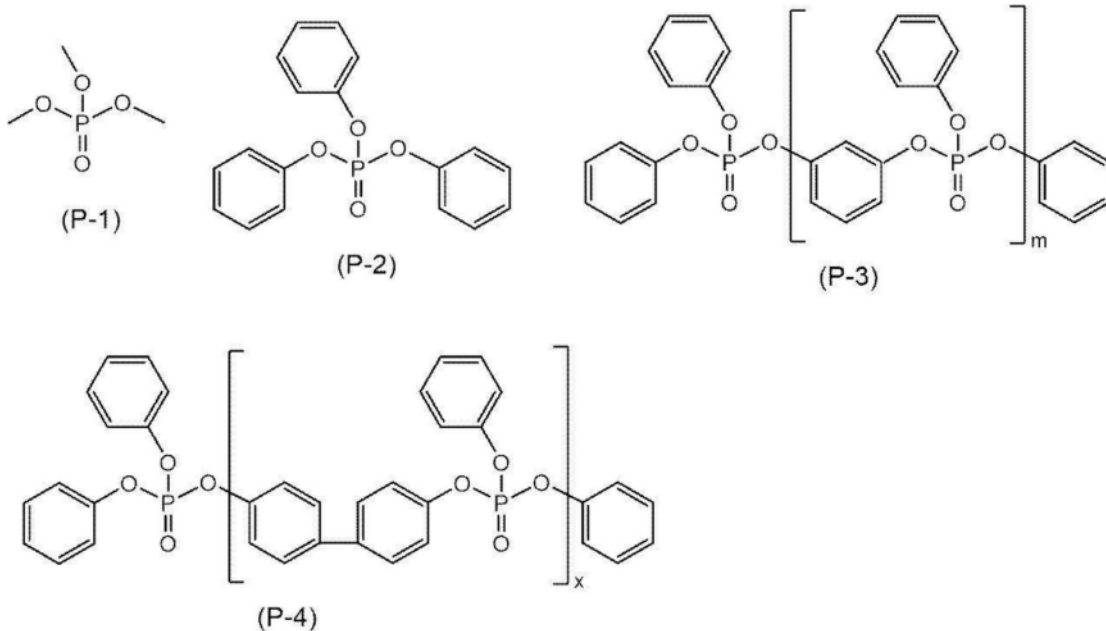
1. 电池用非水电解液,其含有下述式(P)表示的化合物、和硫酸酯化合物,
[化学式1]



式(P)中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 各自独立地表示碳原子数1~6的烷基或碳原子数6~12的芳基, L^1 表示碳原子数1~6的亚烷基或碳原子数6~12的亚芳基, n 表示0~2的整数;在 n 为2的情况下,2个 R^4 可以相同也可以不同,2个 L^1 可以相同也可以不同。

2. 如权利要求1所述的电池用非水电解液,其中,所述式(P)表示的化合物包含选自由下述化合物(P-1)、下述化合物(P-2)、下述化合物(P-3)、及下述化合物(P-4)组成的组中的至少1种,

[化学式2]

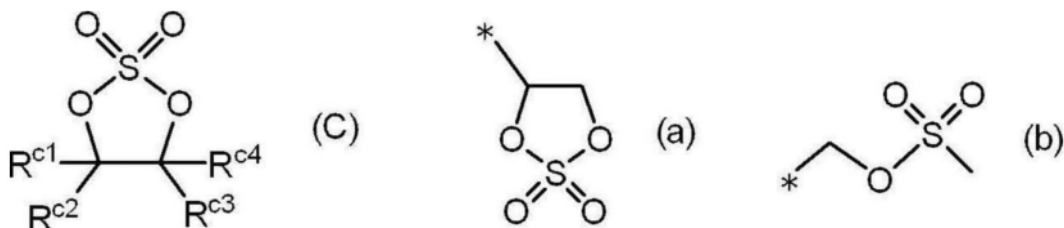


化合物(P-3)中, m 表示1或2,化合物(P-4)中, x 表示1或2。

3. 如权利要求1或权利要求2所述的电池用非水电解液,其中,所述硫酸酯化合物包含环状硫酸酯化合物。

4. 如权利要求1~权利要求3中任一项所述的电池用非水电解液,其中,所述硫酸酯化合物包含下述式(C)表示的化合物,

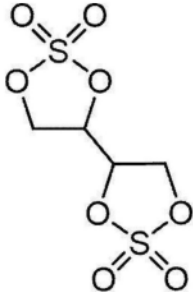
[化学式3]



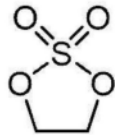
式(C)中, $R^{c1} \sim R^{c4}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~6的烃基、式(a)表示的基团、或式(b)表示的基团;式(a)及式(b)中,*表示键合位置。

5.如权利要求4所述的电池用非水电解液,其中,所述式(C)表示的化合物包含选自自由下述化合物(C-1)及下述化合物(C-4)组成的组中的至少1种,

[化学式4]



(C-1)



(C-4)

6.如权利要求1~权利要求5中任一项所述的电池用非水电解液,其中,所述硫酸酯化合物的总量中包含的硫酸基的个数与所述式(P)表示的化合物的总量中包含的磷酸基的个数之比即个数比(硫酸基/磷酸基)大于0且为3.00以下。

7.如权利要求1~权利要求6中任一项所述的电池用非水电解液,其中,相对于电池用非水电解液的总量而言,所述式(P)表示的化合物的含量为0.1质量%~1.0质量%。

8.如权利要求1~权利要求7中任一项所述的电池用非水电解液,其还含有包含碳-碳不饱和键的环状碳酸酯化合物。

9.锂二次电池前体,其包含:

正极,

负极,和

权利要求1~权利要求8中任一项所述的电池用非水电解液。

10.锂二次电池的制造方法,其包括下述工序:

准备权利要求9所述的锂二次电池前体的工序,和

通过对所述锂二次电池前体实施充电及放电而得到锂二次电池的工序。

11.锂二次电池,其是对权利要求9所述的锂二次电池前体实施充电及放电而得到的。

电池用非水电解液、锂二次电池前体、锂二次电池的制造方法、及锂二次电池

技术领域

[0001] 本公开文本涉及电池用非水电解液、锂二次电池前体、锂二次电池的制造方法、及锂二次电池。

背景技术

[0002] 关于电池用非水电解液及使用其的电池(例如锂二次电池),已进行了各种研究。

[0003] 例如,在专利文献1中,作为阻燃性效果充分地发挥作用、而且高温充放电循环特性优异的非水电解液二次电池,公开了具备含有锂过渡金属复合氧化物的正极、能使锂离子插入、脱离的负极、和非水电解液的非水电解液二次电池,所述非水电解液二次电池中,上述非水电解液中的溶剂的20~40体积%为磷酸三丁酯(TBP)或磷酸三苯酯(TPP)。

[0004] 另外,在专利文献2中,作为高温保存时的气体产生少的非水系电解液,公开了一种非水系电解液,其是具备能吸藏·释放金属离子的正极及负极的非水系电解液电池用的非水系电解液,该非水系电解液含有电解质及非水系溶剂,并且含有相对于非水系电解液的总量而言为0.001质量%以上4.5质量%以下的特定磷酸酯化合物。

[0005] 另外,在专利文献3中,作为能够抑制高温保存后的电池电阻的增加的电池用非水电解液,公开了含有磷酸的电池用非水电解液。

[0006] 专利文献1:日本特开2001-307768号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2009-3799号公报

[0008] 专利文献3:日本特开2018-156761号公报

发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 对于锂二次电池等电池,有时要求在抑制电池的性能降低的同时降低短路时的发热速度。

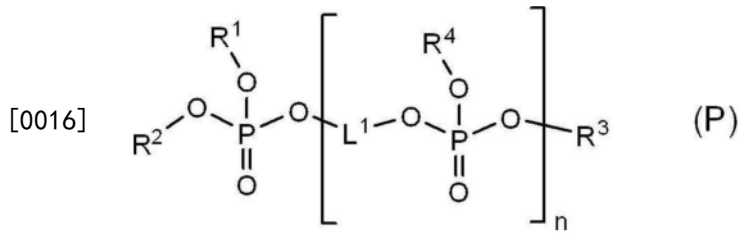
[0011] 本公开文本的一个方式的课题是提供能够在抑制电池的性能降低的同时降低短路时的发热速度的电池用非水电解液、锂二次电池前体、及锂二次电池的制造方法、以及电池的性能降低得以抑制并且短路时的发热速度得以降低的锂二次电池。

[0012] 用于解决课题的手段

[0013] 用于解决上述课题的手段包括以下的方式。

[0014] <1>电池用非水电解液,其含有下述式(P)表示的化合物、和硫酸酯化合物。

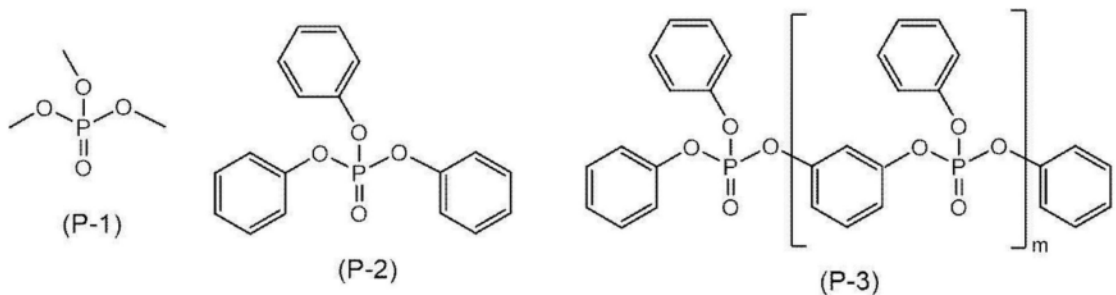
[0015] [化学式1]



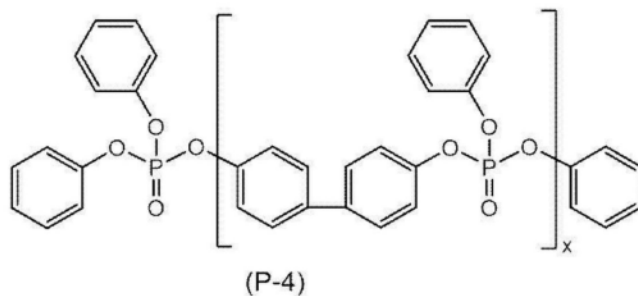
[0017] 式(P)中, $R^1 \sim R^4$ 各自独立地表示碳原子数1~6的烷基或碳原子数6~12的芳基, L^1 表示碳原子数1~6的亚烷基或碳原子数6~12的亚芳基, n 表示0~2的整数。在 n 为2的情况下,2个 R^4 可以相同也可以不同,2个 L^1 可以相同也可以不同。

[0018] <2>如<1>所述的电池用非水电解液,其中,前述式(P)表示的化合物包含选自由下述化合物(P-1)、下述化合物(P-2)、下述化合物(P-3)、及下述化合物(P-4)组成的组中的至少1种。

[0019] [化学式2]



[0020]

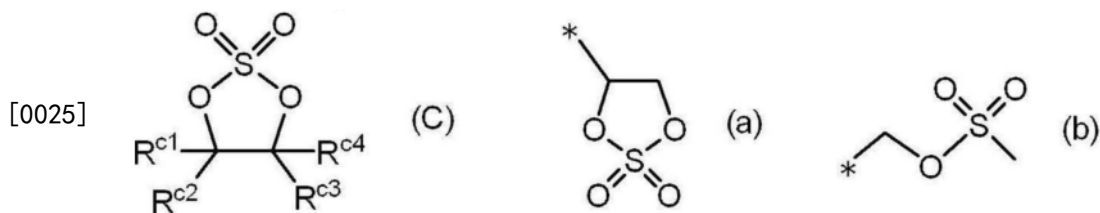


[0021] 化合物(P-3)中, m 表示整数1或2,化合物(P-4)中, x 表示1或2。

[0022] <3>如<1>或<2>所述的电池用非水电解液,其中,前述硫酸酯化合物包含环状硫酸酯化合物。

[0023] <4>如<1>~<3>中任一项所述的电池用非水电解液,其中,前述硫酸酯化合物包含下述式(C)表示的化合物。

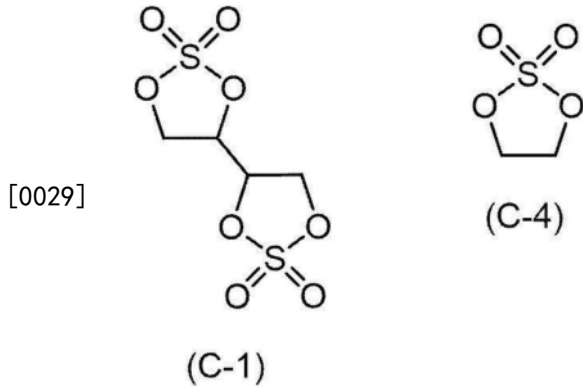
[0024] [化学式3]



[0026] 式(C)中, $R^{c1} \sim R^{c4}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~6的烃基、式(a)表示的基团、或式(b)表示的基团。式(a)及式(b)中,*表示键合位置。

[0027] <5>如<4>所述的电池用非水电解液,其中,前述式(C)表示的化合物包含选自由下述化合物(C-1)及下述化合物(C-4)组成的组中的至少1种。

[0028] [化学式4]



[0030] <6>如<1>~<5>中任一项所述的电池用非水电解液,其中,前述硫酸酯化合物的总量中包含的硫酸基的个数与前述式(P)表示的化合物的总量中包含的磷酸基的个数之比即个数比(硫酸基/磷酸基)大于0且为3.00以下。

[0031] <7>如<1>~<6>中任一项所述的电池用非水电解液,其中,相对于电池用非水电解液的总量而言,前述式(P)表示的化合物的含量为0.1质量%~1.0质量%。

[0032] <8>如<1>~<7>中任一项所述的电池用非水电解液,其还含有包含碳-碳不饱和键的环状碳酸酯化合物。

[0033] <9>锂二次电池前体,其包含:

[0034] 正极,

[0035] 负极,和

[0036] <1>~<8>中任一项所述的电池用非水电解液。

[0037] <10>锂二次电池的制造方法,其包括下述工序:

[0038] 准备<9>所述的锂二次电池前体的工序,和

[0039] 通过对前述锂二次电池前体实施充电及放电而得到锂二次电池的工序。

[0040] <11>锂二次电池,其是对<9>所述的锂二次电池前体实施充电及放电而得到的。

[0041] 发明效果

[0042] 根据本公开文本的一个方式,可提供能够在抑制电池的性能降低的同时降低短路时的发热速度的电池用非水电解液、锂二次电池前体、及锂二次电池的制造方法、以及电池的性能降低得以抑制并且短路时的发热速度得以降低的锂二次电池。

附图说明

[0043] [图1]为示出作为本公开文本的锂二次电池前体或本公开文本的锂二次电池的一例的、层压型电池的一例的概略立体图。

[0044] [图2]为图1所示的层压型电池中收容的层叠型电极体的厚度方向的概略截面图。

[0045] [图3]为示出作为本公开文本的锂二次电池前体或本公开文本的锂二次电池的另一例的、纽扣型电池的一例的概略截面图。

具体实施方式

[0046] 本说明书中,使用“~”表示的数值范围是指包含“~”的前后所记载的数值作为下限值及上限值的范围。

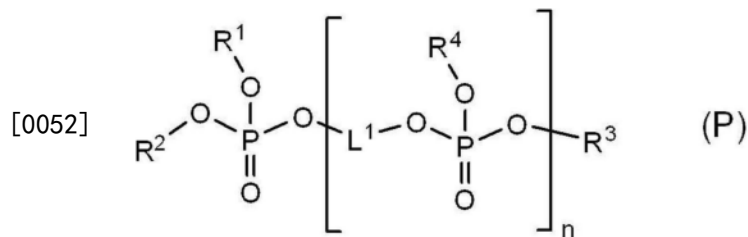
[0047] 本说明书中,关于组合物中的各成分的量,在组合物中存在多种属于各成分的物质,只要没有特别说明,则是指存在于组合物中的该多种物质的合计量。

[0048] 本说明书中,术语“工序”不仅包括独立的工序,在无法与其他工序明确区分的情况下,只要能达成该工序所期望的目的,则也包括在本术语中。

[0049] (电池用非水电解液)

[0050] 本公开文本的电池用非水电解液(以下,也简称为“非水电解液”)含有下述式(P)表示的化合物、和硫酸酯化合物。

[0051] [化学式5]



[0053] 式(P)中, $R^1 \sim R^4$ 各自独立地表示碳原子数1~6的烷基或碳原子数6~12的芳基, L^1 表示碳原子数1~6的亚烷基或碳原子数6~12的亚芳基, n 表示0~2的整数。在 n 为2的情况下,2个 R^4 可以相同也可以不同,2个 L^1 可以相同也可以不同。

[0054] 通过本申请的发明人的研究,已判明:

[0055] (1)通过使非水电解液含有式(P)表示的化合物,从而电池的短路时的发热速度得以降低;

[0056] (2)在非水电解液含有式(P)表示的化合物的情况下,电池的性能降低(例如电池电阻上升);以及,

[0057] (3)在非水电解液含有式(P)表示的化合物、并且含有硫酸酯化合物的情况下,能够在抑制电池的性能降低的同时降低短路时的发热速度。

[0058] 因此,根据本公开文本的非水电解液,能够在抑制电池的性能降低的同时降低短路时的发热速度。

[0059] 此外,根据本公开文本的非水电解液,与含有式(P)表示的化合物并且不含有硫酸酯化合物的情况相比,能够进一步降低短路时的发热速度(例如,参照后述的实施例1-1与比较例1-1的对比)。认为该效果是由式(P)表示的化合物与硫酸酯化合物的组合带来的效果。

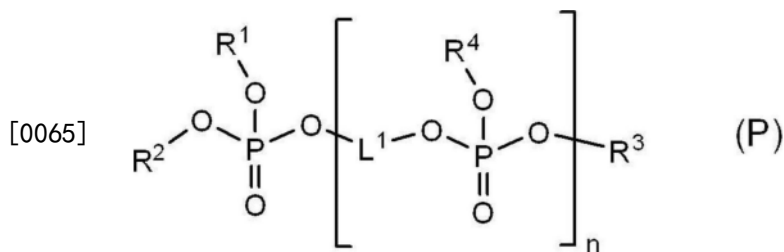
[0060] 以下,对本公开文本的非水电解液中可含有的各成分进行说明。

[0061] <式(P)表示的化合物>

[0062] 本公开文本的非水电解液含有至少1种下述式(P)表示的化合物。

[0063] 式(P)表示的化合物如下述结构所示,包含于磷酸酯化合物中。

[0064] [化学式6]



[0066] 式(P)中, $R^1 \sim R^4$ 各自独立地表示碳原子数1~6的烷基或碳原子数6~12的芳基, L^1 表示碳原子数1~6的亚烷基或碳原子数6~12的亚芳基, n 表示0~2的整数。在 n 为2的情况下,2个 R^4 可以相同也可以不同,2个 L^1 可以相同也可以不同。

[0067] 式(P)中, $R^1 \sim R^4$ 表示的烷基可以为直链烷基,也可以为支链烷基。

[0068] $R^1 \sim R^4$ 表示的烷基的碳原子数为1~6,优选为1~3,更优选为1或2,进一步优选为1。

[0069] 式(P)中, $R^1 \sim R^4$ 表示的芳基的碳原子数为6~12,优选为6~11,进一步优选为6~8,进一步优选为6或7。

[0070] 作为 $R^1 \sim R^4$ 表示的芳基,优选为苯基、或被至少1个烷基(优选为甲基或乙基,更优选为甲基)取代的苯基,更优选为苯基。

[0071] 式(P)中, $R^1 \sim R^4$ 优选各自独立地为碳原子数1~6的烷基,更优选为碳原子数1~3的烷基,进一步优选为甲基或乙基,进一步优选为甲基。

[0072] 式(P)中, L^1 表示的亚烷基可以为直链亚烷基,也可以为支链亚烷基。

[0073] L^1 表示的亚烷基的碳原子数为1~6,优选为1~3,更优选为1或2,进一步优选为1。

[0074] 式(P)中, L^1 表示的亚芳基的碳原子数为6~12,优选为6~11,进一步优选为6~8,进一步优选为6或7。

[0075] 作为 L^1 表示的亚芳基,优选为亚苯基、亚联苯基、被至少1个烷基(优选为甲基或乙基,更优选为甲基)取代的亚苯基、或被至少1个烷基(优选为甲基或乙基,更优选为甲基)取代的亚联苯基。

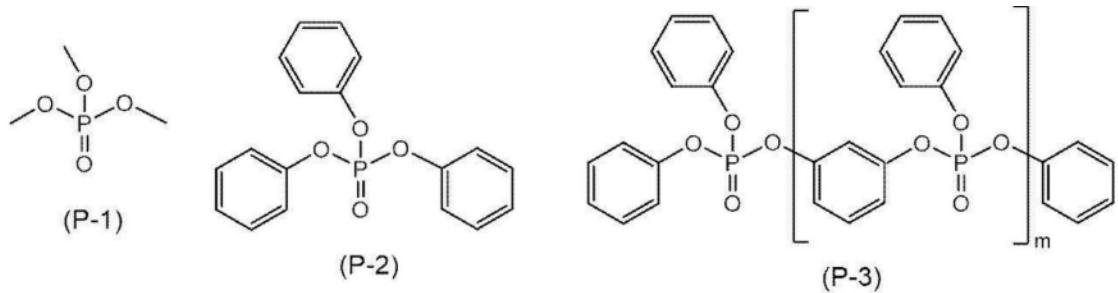
[0076] 式(P)中, L^1 优选为碳原子数1~6的亚烷基,更优选为碳原子数1~3的亚烷基,进一步优选为亚甲基或亚乙基,进一步优选为亚甲基。

[0077] 式(P)中, n 表示0~2的整数。在 n 为2的情况下,2个 R^4 可以相同也可以不同,2个 L^1 可以相同也可以不同。

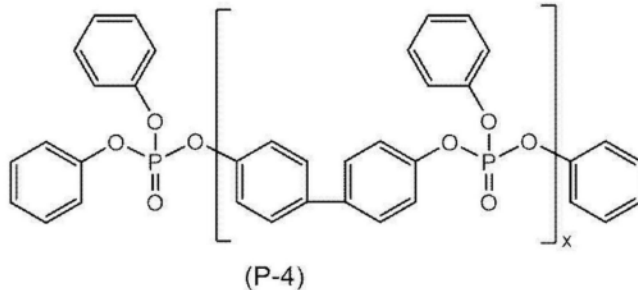
[0078] n 优选为0或1,更优选为0。

[0079] 式(P)表示的化合物优选包含选自下述化合物(P-1)、下述化合物(P-2)、下述化合物(P-3)、及下述化合物(P-4)组成的组中的至少1种。

[0080] [化学式7]



[0081]



[0082] 化合物(P-3)中,m表示1或2。

[0083] 化合物(P-3)可以是m为1的化合物及m为2的化合物中的任意一者,也可以是两者(即,混合物)。

[0084] 化合物(P-4)可以是x为1的化合物及x为2的化合物中的任意一者,也可以是两者(即,混合物)。

[0085] 相对于非水电解液的总量而言,式(P)表示的化合物的含量优选为0.01质量%~10质量%,更优选为0.02质量%~5.0质量%,进一步优选为0.05质量%~3.0质量%,进一步优选为0.05质量%~2.0质量%,进一步优选为0.1质量%~1.0质量%。

[0086] 在式(P)表示的化合物包含选自由化合物(P-1)、化合物(P-2)、化合物(P-3)、及化合物(P-4)组成的组中的至少1种的情况下,化合物(P-1)、化合物(P-2)、化合物(P-3)、及化合物(P-4)在式(P)表示的化合物的整体中所占的合计比例优选为50质量%~100质量%,更优选为60质量%~100质量%,进一步优选为80质量%~100质量%。

[0087] 前述的式(P)表示的化合物的含量的优选范围可以替换记载为化合物(P-1)、化合物(P-2)、化合物(P-3)、及化合物(P-4)各自的含量的优选范围。

[0088] <硫酸酯化合物>

[0089] 本公开文本的非水电解液含有至少1种硫酸酯化合物。

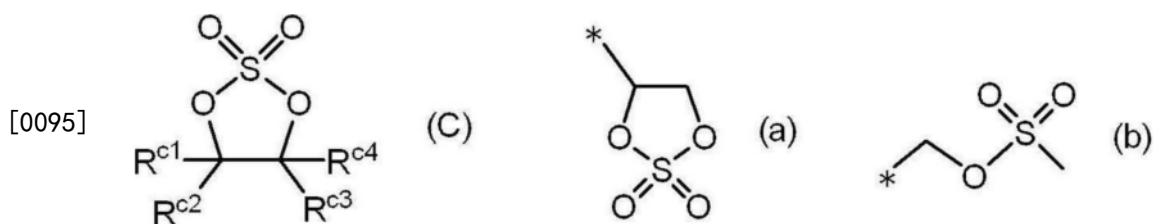
[0090] 硫酸酯化合物可以为链状硫酸酯化合物,也可以为环状硫酸酯化合物。

[0091] 从更有效地发挥由本公开文本的非水电解液带来的效果的观点考虑,硫酸酯化合物优选为环状硫酸酯化合物。

[0092] 硫酸酯化合物优选包含下述式(C)表示的化合物。

[0093] 式(C)表示的化合物如下述结构所示,包含于环状硫酸酯化合物中。

[0094] [化学式8]



[0096] 式(C)中, $R^{c1} \sim R^{c4}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~6的烷基、式(a)表示的基团、或式(b)表示的基团。式(a)及式(b)中,*表示键合位置。

[0097] 式(C)中,作为 $R^{c1} \sim R^{c4}$ 表示的碳原子数1~6的烷基,优选为烷基、烯基、或炔基,更优选为烷基或烯基,特别优选为烷基。

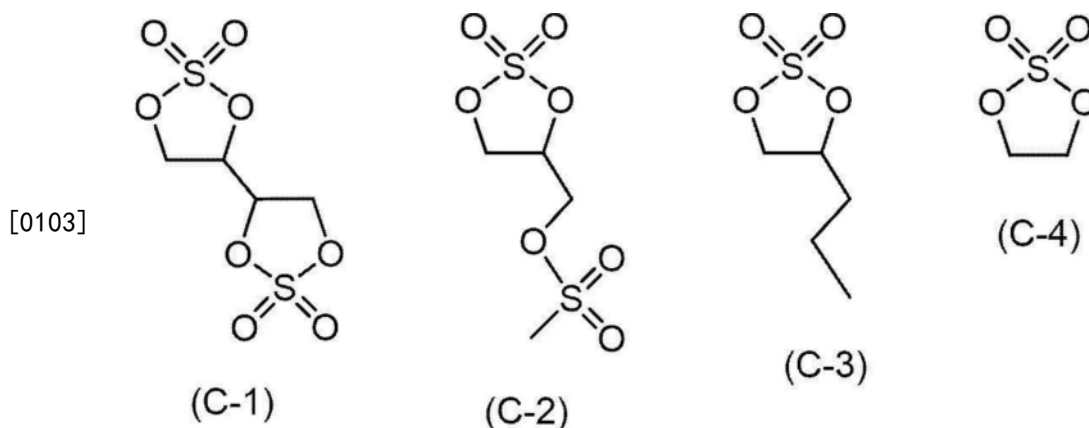
[0098] 作为 $R^{c1} \sim R^{c4}$ 表示的碳原子数1~6的烷基的碳原子数,优选为1~3,更优选为1或2,特别优选为1。

[0099] 以下示出式(C)表示的化合物的具体例,但化合物(C)并不限定于以下的具体例。

[0100] 硫酸酯化合物优选包含选自自由化合物(C-1)、化合物(C-2)、化合物(C-3)、及化合物(C-4)组成的组中的至少1种,优选包含选自自由化合物(C-1)、化合物(C-2)、及化合物(C-3)组成的组中的至少1种,更优选包含选自自由化合物(C-1)及化合物(C-2)组成的组中的至少1种,进一步优选包含化合物(C-1)。

[0101] 另外,硫酸酯化合物也优选包含选自自由化合物(C-1)及化合物(C-4)组成的组中的至少1种。

[0102] [化学式9]



[0104] 相对于非水电解液的总量而言,硫酸酯化合物的含量优选为0.001质量%~10质量%,更优选为0.003质量%~5.0质量%,进一步优选为0.003质量%~3.0质量%,进一步优选为0.03质量%~3.0质量%,进一步优选为0.1质量%~3.0质量%,进一步优选为0.1质量%~2.0质量%。

[0105] 在硫酸酯化合物包含环状硫酸酯化合物(优选为式(C)表示的化合物)的情况下,环状硫酸酯化合物(优选为式(C)表示的化合物)在硫酸酯化合物的整体中所占的比例优选为50质量%~100质量%,更优选为60质量%~100质量%,进一步优选为80质量%~100质量%。

[0106] 前述的硫酸酯化合物的含量的优选范围可以替换记载为环状硫酸酯化合物的优选范围,

[0107] 也可以替换记载为式(C)表示的化合物的含量的优选范围,

[0108] 可以替换记载为化合物(C-1)~(C-4)各自的含量的优选范围。

[0109] 另外,本公开文本的非水电解液中,硫酸酯化合物的总量中包含的硫酸基的个数与式(P)表示的化合物的总量中包含的磷酸基的个数之比即个数比(硫酸基/磷酸基)优选大于0且为3.00以下。

[0110] 在个数比(硫酸基/磷酸基)大于0且为3.00以下的情况下,可更有效地发挥前述的由本公开文本的非水电解液带来的效果。

[0111] 个数比(硫酸基/磷酸基)优选为0.10~2.50,更优选为0.20~2.20。

[0112] <电解质>

[0113] 本公开文本的非水电解液含有至少1种电解质(优选作为锂盐的电解质)。

[0114] 关于作为锂盐的电解质,例如可举出:

[0115] 六氟磷酸锂(LiPF₆)、四氟硼酸锂(LiBF₄)、六氟砷酸锂(LiAsF₆)、六氟钽酸锂(LiTaF₆)、高氯酸锂(LiClO₄)、四氯铝酸锂(LiAlCl₄)、十氯十硼酸锂(Li₂B₁₀Cl₁₀)等无机酸阴离子盐;

[0116] 三氟甲磺酸锂(LiCF₃SO₃)、双(三氟甲磺酰)亚胺锂(Li(CF₃SO₂)₂N)、双(氟磺酰)亚胺锂(Li(FSO₂)₂N)、双(五氟乙磺酰)亚胺锂(Li(C₂F₅SO₂)₂N)等有机酸阴离子盐;

[0117] 等等。

[0118] 作为锂盐,特别优选为LiPF₆。

[0119] 本公开文本的非水电解液中含有的锂盐在电解质整体中所占的比例优选为50质量%~100质量%,更优选为60质量%~100质量%,进一步优选为80质量%~100质量%。

[0120] 本公开文本的非水电解液中含有的LiPF₆在电解质整体中所占的比例优选为50质量%~100质量%,更优选为60质量%~100质量%,进一步优选为80质量%~100质量%。

[0121] 本公开文本的非水电解液中的电解质的浓度优选为0.1mol/L~3mol/L,更优选为0.5mol/L~2mol/L。

[0122] 本公开文本的非水电解液中的LiPF₆的浓度优选为0.1mol/L~3mol/L,更优选为0.5mol/L~2mol/L。

[0123] <非水溶剂>

[0124] 本公开文本的非水电解液含有至少1种非水溶剂。

[0125] 作为非水溶剂,例如,可举出环状碳酸酯类、含氟环状碳酸酯类、链状碳酸酯类、含氟链状碳酸酯类、脂肪族羧酸酯类、含氟脂肪族羧酸酯类、 γ -内酯类、含氟 γ -内酯类、环状醚类、含氟环状醚类、链状醚类、含氟链状醚类、腈类、酰胺类、内酰胺类、硝基甲烷、硝基乙烷、环丁砜、磷酸三甲酯、二甲基亚砜、二甲基亚砜磷酸等。

[0126] 作为环状碳酸酯类,例如,可举出碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)等。

[0127] 作为含氟环状碳酸酯类,例如,可举出氟碳酸亚乙酯(FEC)等。

[0128] 作为链状碳酸酯类,例如,可举出碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸甲丙酯(MPC)、碳酸乙丙酯(EPC)、碳酸二丙酯(DPC)等。

[0129] 作为脂肪族羧酸酯类,例如,可举出甲酸甲酯、乙酸甲酯、丙酸甲酯、丁酸甲酯、异丁酸甲酯、三甲基丁酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸乙酯、丙酸乙酯、丁酸乙酯、异丁酸乙酯、三甲基丁酸乙酯等。

- [0130] 作为 γ -内酯类,例如,可举出 γ -丁内酯、 γ -戊内酯等。
- [0131] 作为环状醚类,例如,可举出四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、四氢吡喃、1,3-二氧杂环戊烷、4-甲基-1,3-二氧杂环戊烷、1,3-二氧杂环己烷、1,4-二氧杂环己烷等。
- [0132] 作为链状醚类,例如,可举出1,2-乙氧基乙烷 (DEE)、乙氧基甲氧基乙烷 (EME)、二乙基醚、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二丁氧基乙烷等。
- [0133] 作为腈类,例如,可举出乙腈、戊二腈、己二腈、甲氧基乙腈、3-甲氧基丙腈等。
- [0134] 作为酰胺类,例如,可举出N,N-二甲基甲酰胺等。
- [0135] 作为内酰胺类,例如,可举出N-甲基吡咯烷酮、N-甲基噁唑烷酮、N,N'-二甲基咪唑啉酮等。
- [0136] 非水溶剂优选包含选自自由环状碳酸酯类、含氟环状碳酸酯类、链状碳酸酯类、及含氟链状碳酸酯类组成的组中的至少1种。
- [0137] 在该情况下,环状碳酸酯类、含氟环状碳酸酯类、链状碳酸酯类、及含氟链状碳酸酯类在非水溶剂中所占的合计比例优选为50质量%~100质量%,更优选为60质量%~100质量%,进一步优选为80质量%~100质量%。
- [0138] 另外,非水溶剂优选包含选自自由环状碳酸酯类及链状碳酸酯类组成的组中的至少1种。
- [0139] 在该情况下,环状碳酸酯类及链状碳酸酯类在非水溶剂中所占的合计比例优选为50质量%~100质量%,更优选为60质量%~100质量%,进一步优选为80质量%~100质量%。
- [0140] 非水溶剂在本公开文本的非水电解液中所占的比例优选为60质量%以上,更优选为70质量%以上。
- [0141] <包含碳-碳不饱和键的环状碳酸酯化合物>
- [0142] 本公开文本的非水电解液可以含有包含碳-碳不饱和键的环状碳酸酯化合物中的至少1种。
- [0143] 在本公开文本的非水电解液含有包含碳-碳不饱和键的环状碳酸酯化合物的情况下,能进一步提高非水电解液的化学稳定性。
- [0144] 作为包含碳-碳不饱和键的环状碳酸酯化合物,例如,可举出碳酸亚乙烯酯系化合物、乙烯基碳酸亚乙酯系化合物、或者碳酸亚甲基亚乙酯 (methylene ethylene carbonate) 系化合物等。
- [0145] 作为碳酸亚乙烯酯系化合物,例如,可举出碳酸亚乙烯酯 (别名:1,3-二氧杂环戊烯-2-酮)、甲基碳酸亚乙烯酯 (别名:4-甲基-1,3-二氧杂环戊烯-2-酮)、乙基碳酸亚乙烯酯 (别名:4-乙基-1,3-二氧杂环戊烯-2-酮)、4,5-二甲基-1,3-二氧杂环戊烯-2-酮、4,5-二乙基-1,3-二氧杂环戊烯-2-酮、4-氟-1,3-二氧杂环戊烯-2-酮、4-三氟甲基-1,3-二氧杂环戊烯-2-酮等。
- [0146] 作为乙烯基碳酸亚乙酯系化合物,例如,可举出乙烯基碳酸亚乙酯 (别名:4-乙基-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮)、4-甲基-4-乙基-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮、4-乙基-4-乙基-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮、4-正丙基-4-乙基-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮、5-甲基-4-乙基-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮、4,4-二乙基-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮、4,5-二乙基-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮等。

[0147] 作为碳酸亚甲基亚乙酯系化合物,可举出4-亚甲基-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮、4,4-二甲基-5-亚甲基-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮、4,4-二乙基-5-亚甲基-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮等。

[0148] 作为包含碳-碳不饱和键的环状碳酸酯化合物,特别优选为碳酸亚乙烯酯。

[0149] 在本公开文本的非水电解液含有包含碳-碳不饱和键的环状碳酸酯化合物的情况下,相对于非水电解液的总量而言,包含碳-碳不饱和键的环状碳酸酯化合物的含量优选为0.1质量%~10.0质量%,更优选为0.2质量%~5.0质量%,进一步优选为0.2质量%~2.0质量%,进一步优选为0.2质量%~1.0质量%。

[0150] 在本公开文本的非水电解液含有碳酸亚乙烯酯的情况下,相对于非水电解液的总量而言,碳酸亚乙烯酯的含量优选为0.1质量%~10.0质量%,更优选为0.2质量%~5.0质量%,进一步优选为0.2质量%~2.0质量%,进一步优选为0.2质量%~1.0质量%。

[0151] 在本公开文本的非水电解液含有包含碳-碳不饱和键的环状碳酸酯化合物的情况下,化合物(P)及硫酸酯化合物的合计含量与环状碳酸酯化合物的含有质量之比(以下,也称为“含有质量比((化合物(P)+硫酸酯化合物)/包含碳-碳不饱和键的环状碳酸酯化合物)”)优选为0.3~5.0,更优选为0.5~4.0,进一步优选为0.8~3.0。

[0152] 在含有质量比((化合物(P)+硫酸酯化合物)/包含碳-碳不饱和键的环状碳酸酯化合物)为0.3以上的情况下,可更有效地发挥前述的由化合物(P)及硫酸酯化合物的组合带来的效果。

[0153] 在含有质量比((化合物(P)+硫酸酯化合物)/包含碳-碳不饱和键的环状碳酸酯化合物)为5.0以下的情况下,可更有效地发挥由包含碳-碳不饱和键的环状碳酸酯化合物的添加带来的效果。

[0154] <其他成分>

[0155] 本公开文本的非水电解液可以含有至少1种除上述成分以外的其他成分。

[0156] (锂二次电池前体、锂二次电池)

[0157] 本公开文本的锂二次电池前体包含正极、负极、和前述的本公开文本的非水电解液。

[0158] 本公开文本的锂二次电池是对本公开文本的锂二次电池前体实施充电及放电(以下,也称为“充放电”)而得到的锂二次电池。

[0159] 本公开文本中,所谓锂二次电池前体,是指在制造后进行充电及放电之前的锂二次电池。

[0160] 换言之,本公开文本中,所谓锂二次电池,是指对锂二次电池前体实施充电及放电而得到的电池。

[0161] 本公开文本的锂二次电池前体包含前述的本公开文本的非水电解液。

[0162] 因此,根据本公开文本的锂二次电池前体及本公开文本的非水电解液,可发挥与由前述的本公开文本的非水电解液带来的效果同样的效果。

[0163] 以下,对本公开文本的锂二次电池前体中可包含的各构成要素进行说明。

[0164] 本公开文本的锂二次电池中可包含的各构成要素基本上与本公开文本的锂二次电池前体中可包含的各构成要素同样。

[0165] 本公开文本的锂二次电池中,在正极(优选为正极活性物质)及/或负极(优选为负

极活性物质)的表面上,优选形成有SEI(固体电解质界面(Solid Electrolyte Interface))膜。SEI膜是可通过对锂二次电池前体实施充电及放电而形成的被膜。SEI膜包含非水电解液中的成分及/或来自上述成分的产物(例如分解物)。

[0166] <负极>

[0167] 负极是能吸藏及释放锂离子的负极。

[0168] 负极优选包含至少1种负极活性物质。

[0169] 负极中的负极活性物质优选包含能进行锂离子的吸藏及释放的碳材料。通过使负极活性物质包含上述碳材料,从而经由充放电形成的SEI膜的稳定性进一步提高。详细而言,上述碳材料与其他负极活性物质(例如,金属Li、金属Si、氧化硅)相比,充放电中的形态变化小,因此,从SEI膜的稳定性的方面来看是有利的。

[0170] 负极活性物质可以包含上述碳材料、和其他负极活性物质(例如,金属Li、金属Si、氧化硅)这两者。

[0171] 关于作为负极活性物质的碳材料,可举出硬碳、软碳、MCMB、天然石墨、人造石墨等。

[0172] 天然石墨及人造石墨各自可以被非晶碳涂覆。

[0173] 它们之中,从在负极上形成的SEI膜的稳定性高、并且吸藏锂离子的能力高的方面考虑,优选为硬碳、MCMB、被非晶碳涂覆的天然石墨、或被非晶碳涂覆的人造石墨。

[0174] 负极优选包含负极集电体。

[0175] 负极集电体的材质没有特别限制,可以任意地使用已知的材质。

[0176] 作为负极集电体的具体例,可举出铜、镍、不锈钢、镀镍钢等金属材料。其中,从加工容易性的方面考虑,特别优选为铜。

[0177] 负极可以包含负极集电体、和设置于负极集电体的表面的至少一部分的负极活性物质层。

[0178] 负极活性物质层包含至少1种负极活性物质。负极活性物质层中的负极活性物质包含上述的碳材料。

[0179] 关于负极活性物质层中的碳材料的含量,从电池的能量密度的观点考虑,相对于负极活性物质层的总量而言,优选为70质量%以上,更优选为80质量%以上,进一步优选为90质量%以上。

[0180] 负极活性物质层还可以包含至少1种粘结剂。

[0181] 作为粘结剂,优选为选自由苯乙烯丁二烯(SBR)橡胶(例如,SBR胶乳)、丙烯腈-丁二烯橡胶、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯橡胶、羧甲基纤维素(CMC)、羟丙基甲基纤维素、聚乙烯醇、羟丙基纤维素、及二乙酸纤维素组成的组中的至少1种。粘结剂优选包含SBR胶乳及羧甲基纤维素。

[0182] 相对于负极活性物质层的总量而言,负极活性物质层中的粘结剂的含量优选为1质量%~20质量%,更优选为1质量%~10质量%,进一步优选为1质量%~5质量%。

[0183] <正极>

[0184] 正极优选包含至少1种正极活性物质。

[0185] 作为正极活性物质,没有特别限定,可以使用已知的正极活性物质。

[0186] 作为正极活性物质,优选为锂过渡金属氧化物或磷酸金属锂。

- [0187] 作为锂过渡金属氧化物,例如可举出:
- [0188] 锂钴氧化物 (LiCoO_2)
- [0189] 锂锰氧化物 (LiMnO_2 或 LiMn_2O_4)
- [0190] 锂镍氧化物 (LiNiO_2)
- [0191] 锂镍钴氧化物,
- [0192] 锂镍锰钴氧化物(以下,也称为“NMC”),
- [0193] 锂镍钴铝氧化物(以下,也称为“NCA”),
- [0194] 等等。
- [0195] 作为磷酸金属锂,例如可举出:
- [0196] 磷酸铁锂 (LiFePO_4),
- [0197] 磷酸锰锂 (LiMnPO_4),
- [0198] 磷酸锰铁锂 ($\text{LiMn}_{(1-X)}\text{Fe}_X\text{PO}_4$; $0 < X < 1$),
- [0199] 等等。
- [0200] 从可更有效地发挥由本公开文本的非水电解液带来的效果的观点考虑,正极活性物质优选含有锂过渡金属氧化物,
- [0201] 更优选含有NMC,
- [0202] 进一步优选含有下述式(X)表示的化合物。
- [0203] $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_2 \cdots$ (X)
- [0204] (式(X)中,a、b及c各自独立地大于0且小于1.00,并且,a、b及c的合计为0.99~1.00。)
- [0205] 作为式(X)表示的化合物的具体例,例如,可举出 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 等。
- [0206] 式(X)中,a优选为0.20以上,更优选为0.30以上,进一步优选为0.50以上,进一步优选为0.70以上。
- [0207] A越大(即,Ni的含量越多),则电池的容量(能量密度)越大,从这一点来看是有利的。
- [0208] 式(X)中,a优选为0.95以下,更优选为0.90以下。
- [0209] 式(X)中,b优选为0.05以上,更优选为0.10以上。
- [0210] 式(X)中,b优选为0.90以下,更优选为0.50以下,进一步优选为0.40以下。
- [0211] 式(X)中,c优选为0.05以上,更优选为0.10以上。
- [0212] 式(X)中,c优选为0.90以下,更优选为0.50以下,进一步优选为0.40以下。
- [0213] 正极可以包含至少1种导电性助剂。
- [0214] 作为导电性助剂,可举出炭黑、无定形晶须、石墨等碳材料。
- [0215] 正极优选包含正极集电体。
- [0216] 正极集电体的材质没有特别限制,可以任意地使用已知的材质。
- [0217] 作为正极集电体的具体例,例如,可举出铝、不锈钢、镍、钛、钼等金属材料;碳布、碳纸等碳材料;等等。
- [0218] 其中,从导电性的高度与成本的均衡性的观点考虑,优选为铝。此处,“铝”是指纯铝或铝合金。

[0219] 正极可以包含正极集电体、和设置于正极集电体的表面的至少一部分的正极活性物质层。

[0220] 正极活性物质层包含至少1种正极活性物质。优选的正极活性物质如上所述。

[0221] 关于正极活性物质层中的正极活性物质的含量,从电池的能量密度的观点考虑,相对于正极活性物质层的总量而言,优选为70质量%以上,更优选为80质量%以上。

[0222] 正极活性物质层可以还包含至少1种上述导电性助剂。

[0223] 正极活性物质层可以还包含至少1种粘结剂。

[0224] 作为粘结剂,例如,可举出聚乙酸乙烯酯、聚甲基丙烯酸甲酯、硝基纤维素、氟树脂、橡胶粒子等。作为氟树脂,可举出聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVDF)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物等。作为橡胶粒子,可举出苯乙烯-丁二烯橡胶粒子、丙烯腈橡胶粒子等。它们之中,从提高正极活性物质层的耐氧化性的观点考虑,优选为氟树脂。

[0225] 相对于正极活性物质层的总量而言,正极活性物质层中的粘结剂的含量优选为1质量%~20质量%,更优选为1质量%~10质量%。

[0226] <隔膜>

[0227] 本公开文本的锂二次电池前体优选在负极与正极之间包含隔膜。

[0228] 隔膜是将正极与负极电绝缘并且使锂离子透过的膜,可例示多孔性膜、高分子电解质。

[0229] 作为多孔性膜,可优选使用微多孔性高分子膜,作为材质,可例示聚烯烃、聚酰亚胺、聚偏氟乙烯、聚酯等。

[0230] 特别优选为多孔性聚烯烃,具体而言,可以例示多孔性聚乙烯膜、多孔性聚丙烯膜、或多孔性的聚乙烯膜与聚丙烯膜的多层膜。可以在多孔性聚烯烃膜上涂覆有热稳定性优异的其他树脂。

[0231] 作为高分子电解质,可举出溶解有锂盐的高分子、在电解液中溶胀了的高分子等。

[0232] 本公开文本的非水电解液可以出于使高分子溶胀而得到高分子电解质的目的而使用。

[0233] <锂二次电池前体的构成>

[0234] 本公开文本的锂二次电池前体可以采取各种已知的形状,可以形成为圆筒型、纽扣型、方型、层压型、膜型、其他任意的形状。但是,锂二次电池前体的基本结构与形状无关地相同,可以根据目的而实施设计变更。

[0235] 需要说明的是,关于本公开文本的锂二次电池的基本结构,也可以参照本公开文本的锂二次电池前体的基本结构。

[0236] 作为本公开文本的锂二次电池前体或本公开文本的锂二次电池的例子,可举出层压型电池。

[0237] 图1为示出作为本公开文本的锂二次电池前体或本公开文本的锂二次电池的一例的、层压型电池的一例的概略立体图,图2为图1所示的层压型电池中收容的层叠型电极体的厚度方向的概略截面图。

[0238] 图1所示的层压型电池具备层压外部封装体1,所述层压外部封装体1在内部收纳有非水电解液(图1中未图示)及层叠型电极体(图1中未图示),并且通过对周缘部进行密封

而使内部密闭。作为层压外部封装体1,例如可使用铝制的层压外部封装体。

[0239] 收容于层压外部封装体1中的层叠型电极体如图2所示,具备正极板5与负极板6介由隔膜7交替层叠而成的层叠体、和包围该层叠体的周围的隔膜8。在正极板5、负极板6、隔膜7、及隔膜8中,含浸有本公开文本的非水电解液。此处,包围层叠体的周围的隔膜8也可以省略。

[0240] 上述层叠型电极体中的多个正极板5均介由正极极耳而与正极端子2电连接(未图示),该正极端子2的一部分从上述层压外部封装体1的周端部向外侧突出(图1)。在层压外部封装体1的周端部中,正极端子2突出的部分被绝缘密封体4密封。

[0241] 同样地,上述层叠型电极体中的多个负极板6均介由负极极耳而与负极端子3电连接(未图示),该负极端子3的一部分从上述层压外部封装体1的周端部向外侧突出(图1)。在层压外部封装体1的周端部,负极端子3突出的部分被绝缘密封体4密封。

[0242] 需要说明的是,上述一例涉及的层压型电池中,正极板5的数量为5张,负极板6的数量为6张,正极板5与负极板6介由隔膜7而以两侧的最外层均成为负极板6的配置层叠。但是,关于层压型电池中的正极板的数量、负极板的数量、及配置,并不限于该一例,自不必说,也可以进行各种变更。

[0243] 作为本公开文本的锂二次电池前体或本公开文本的锂二次电池的另一例,也可举出纽扣型电池。

[0244] 图3为示出作为本公开文本的锂二次电池前体或本公开文本的锂二次电池的另一例的、纽扣型电池的一例的概略立体图。

[0245] 图3所示的纽扣型电池中,圆盘状负极12、注入有非水电解液的隔膜15、圆盘状正极11、根据需要使用的不锈钢或铝等间隔板17、18以依次层叠的状态被收纳在正极盒13(以下,也称为“电池盒”)与封口板14(以下,也称为“电池盒盖”)之间。正极盒13与封口板14介由垫片16进行敛缝密封。

[0246] 在该一例中,作为向隔膜15中注入的非水电解液,使用本公开文本的非水电解液。

[0247] 本公开文本的锂二次电池前体或本公开文本的锂二次电池的用途没有特别限定,无论是小型便携设备、大型设备,均可广泛地利用。

[0248] 作为本公开文本的锂二次电池前体或本公开文本的锂二次电池的用途,例如,可举出笔记本电脑、移动电脑、移动电话、立体声耳机、视频电影播放器、液晶电视、手持吸尘器、电子记事本、计算器、收音机、备用电源、蓄电电源(例如,夜间电力储存用电源、太阳能发电的剩余电力储存用电源等)、马达、汽车、电动汽车、混合动力汽车、摩托车、电动摩托车、自行车、电动自行车、照明器具、游戏机、钟表、电动工具、照相机等。

[0249] (锂二次电池的制造方法)

[0250] 本公开文本的锂二次电池的制造方法包括下述工序:

[0251] 准备前述的本公开文本的锂二次电池前体的工序(以下,也称为“准备工序”);和

[0252] 对上述锂二次电池前体实施充电及放电的工序。

[0253] 准备工序可以是仅为了供于实施充电及放电的工序而简单地准备预先制造的本公开文本的锂二次电池前体的工序,也可以是制造本公开文本的锂二次电池前体的工序。

[0254] 关于锂二次电池前体,如上所述。

[0255] 在实施充电及放电的工序中,针对锂二次电池前体的充电及放电可以依照已知的

方法来进行。

[0256] 在本工序中,可以针对锂二次电池前体重复实施多次充电及放电的循环。

[0257] 如上所述,通过该充电及放电,在锂二次电池前体中的正极(尤其是正极活性物质)及/或负极(尤其是负极活性物质)的表面上理想地形成SEI膜。

[0258] 实施例

[0259] 以下,示出本公开文本的实施例,但本公开文本不受以下实施例的限制。

[0260] 以下的实施例中,“添加量”是指最终得到的非水电解液中的含量(即,相对于最终得到的非水电解液总量而言的量)。

[0261] “wt%”是指质量%。

[0262] 只要没有特别的说明,则“%”是指质量%。

[0263] (实施例1-1)

[0264] <非水电解液的制备>

[0265] 将碳酸亚乙酯(以下为EC)与碳酸甲乙酯(EMC)以EC:EMC=30:70(体积比)进行混合,由此得到作为非水溶剂的混合溶剂。

[0266] 针对上述混合溶剂,

[0267] 使作为电解质的 LiPF_6 以最终得到的非水电解液中的浓度成为1摩尔/升(以下,也称为“1M”)的方式溶解,

[0268] 使作为添加剂的碳酸亚乙烯酯(VC)以相对于最终得到的非水电解液而言的含量成为0.5质量%的方式溶解,

[0269] 使作为添加剂的化合物(P-1)以相对于最终得到的非水电解液而言的含量成为0.5质量%的方式溶解,

[0270] 使作为添加剂的化合物(C-1)以相对于最终得到的非水电解液而言的含量成为0.05质量%的方式溶解,

[0271] 得到非水电解液。

[0272] 此处,化合物(P-1)是式(P)表示的化合物(以下,也称为“化合物(P)”)的具体例,化合物(C-1)是式(C)表示的化合物(以下,也称为“化合物(C)”)的具体例,VC是包含碳-碳不饱和键的环状碳酸酯化合物的具体例。

[0273] <锂二次电池(层叠型电池)的制作>

[0274] 作为锂二次电池,制作发热速度评价用的层叠型电池。

[0275] 以下示出详情。

[0276] (正极的制作)

[0277] -浆料制备-

[0278] 浆料制备使用了5L的行星式分散器。

[0279] 对作为正极活性物质的NMC532(即, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$) 920g、作为导电助剂的Super-P(TIMCAL公司制导电性碳)20g、及作为导电助剂的KS-6(TIMREX公司制鳞片状石墨)20g进行10分钟混合后,向其中加入N-甲基吡咯烷酮(NMP)100g,进一步进行20分钟混合。

[0280] 接着,加入8%-PVDF溶液(将Kureha制PVDFW#7200溶解于NMP中)150g,进行30分钟混炼后,进一步加入上述8%-PVDF溶液150g,进行30分钟混炼。然后,加入上述8%-PVDF溶液200g,进行30分钟混炼。接着,加入80g的NMP,进行30分钟混炼。然后,为了调整粘度而加

入27g的NMP,进行30分钟混合后,进行30分钟真空脱泡。

[0281] 通过以上方式,得到固态成分浓度为60%的正极合剂材料浆料。

[0282] -涂敷·干燥-

[0283] 在浆料涂敷中,使用了模涂机。

[0284] 以干燥后的涂布质量成为 $19.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 的方式,将上述正极合剂材料浆料涂布于作为正极集电体的铝箔(厚度为 $20\mu\text{m}$,宽度为200mm)的一面的一部分,进行干燥。接着,在相反面(未涂敷面)的一部分上,同样地以涂布质量成为 $19.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 的方式,将上述正极合剂材料浆料涂布于铝箔,进行干燥。

[0285] 在真空干燥烘箱中,于 130°C 对如此得到的双面涂敷铝箔(涂敷量以两面合计为 $38.0\text{mg}/\text{cm}^2$)进行12小时干燥。

[0286] -加压-

[0287] 利用35吨加压机,以加压密度成为 $2.9\pm 0.05\text{g}/\text{cm}^3$ 的方式对上述干燥后的双面涂敷铝箔进行加压。

[0288] -分切-

[0289] 以得到涂敷部($40\text{mm}\times 29\text{mm}$)和极耳焊接留白的方式对上述加压后的双面涂敷铝箔进行分切,得到正极。

[0290] (负极的制作)

[0291] -浆料制备-

[0292] 浆料制备使用了5L的行星式分散器。

[0293] 针对作为负极活性物质的天然石墨960g及作为导电助剂的Super-P(导电性碳,BET比表面积为 $62\text{m}^2/\text{g}$)10g,加入1%-CMC水溶液(即,羧甲基纤维素(CMC)的1质量%水溶液)450g,进行30分钟混合。

[0294] 针对所得到的混合物,加入1%-CMC水溶液300g,进行30分钟混炼后,进一步加入1%-CMC水溶液250g,进行30分钟混炼。

[0295] 针对所得到的混炼物,加入作为粘结剂的苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)(40%乳化液)50g,进行30分钟混合后,进行30分钟真空脱泡。

[0296] 通过以上方式,得到固态成分浓度为45%的负极合剂材料浆料。

[0297] -涂敷·干燥-

[0298] 在浆料涂敷中,使用了模涂机。

[0299] 以干燥后的涂布质量成为 $11.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 的方式,将上述负极合剂材料浆料涂布于作为负极集电体的铜箔(厚度为 $10\mu\text{m}$)的一面的一部分,进行干燥。接着,在铜箔的相反面(未涂敷面)的一部分上,以涂布质量成为 $11.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 的方式,涂布上述负极合剂材料浆料,进行干燥。

[0300] 在真空干燥烘箱中,于 120°C 对如此得到的双面涂敷铜箔(涂敷量以两面合计为 $22.0\text{mg}/\text{cm}^2$)进行12小时干燥。

[0301] -加压-

[0302] 利用小型加压机,以加压密度成为 $1.45\pm 0.05\text{g}/\text{cm}^3$ 的方式对上述干燥后的双面涂敷铜箔进行加压。

[0303] -分切-

[0304] 以得到涂敷部(42mm×31mm)和极耳焊接留白的方式对上述加压后的双面涂敷铜箔进行分切,得到负极。

[0305] (层叠型电池前体的制作)

[0306] 作为隔膜,使用了空隙率为45%、厚度为25 μ m的聚乙烯制多孔质膜(50mm×50mm)。

[0307] 将负极(表面)、隔膜、正极(背面/表面)、隔膜和负极(表面)依次重叠并固定,得到层叠体。利用超声波接合机在所得到的层叠体的正极的留白部分接合铝制极耳作为正极极耳,利用超声波接合机在负极的留白部分接合镍制极耳作为负极极耳。利用层压片材夹住接合有正极极耳及负极极耳的层叠体,将3边加热密封,得到层压体。

[0308] 利用真空干燥机,于70℃对上文中得到的层压体的内部进行12小时减压干燥。针对减压干燥后的层压体,从未被加热密封的剩余的一边注入1.20±0.05g上述非水电解液后,一边抽真空一边将上述剩余的一边加热密封,得到层叠型电池前体(即,进行充放电之前的层叠型电池)。

[0309] (层叠型电池的制作)

[0310] 在大气下将上述层叠型电池前体于25℃保持24小时,接着,以0.1C进行3小时恒电流充电(0.1C-CC),接着于25℃休止12小时。

[0311] 接下来,以0.1C对休止后的层叠型电池前体进行恒电流恒电压充电(0.1C-CCCV)直至4.2V(SOC100%),休止30分钟后,以0.1C进行恒电流放电(0.1C-CC)直至2.8V,得到层叠型电池。

[0312] <短路时的电池内部的发热速度的评价>

[0313] 对于层叠型电池,作为短路时的电池内部的发热速度的评价,进行以下的钉刺试验。

[0314] (钉刺试验)

[0315] 以0.1C对上文中制作的层叠型电池进行恒电流恒电压充电(0.1C-CCCV)直至4.2V(SOC100%),进行钉刺试验。利用MACOR(注册商标)覆盖直径为3mm、长度为15mm、前端角度为30°并且具有直径为0.6mm的有底孔的钉。接着,将鞘部直径为0.5mm、鞘长度为200mm的鞘型K热电偶(产品编号:IP10-K-0.5-200)插入至钉前端部附近的位置,得到钉刺试验用具。

[0316] 在钉刺试验装置(Toyo System制TYS-94DM45)上固定钉刺试验用具和层叠型电池,以1mm/秒的速度刺入至电池(电池单元(cell))的中部,在电池容器的内部使正极和负极短路。经时性地测定了此时的由钉刺试验用具测得的电池内部的温度及由安装于电池表面的热电偶得到的表面温度。

[0317] -发热速度的算出-

[0318] 电池的发热速度是根据由上述钉刺试验得到的测定结果而如以下所示地算出的。在短路后,将电池内部温度上升了0.2℃的时间设为发热开始时间 T_0 (秒),将自 T_0 起1秒后设为 T_1 (秒)。将 T_0 时的电池内部温度设为 H_0 (℃),将 T_1 时的电池内部温度设为 H_1 (℃),利用下式算出刚短路后的发热速度。

[0319] 发热速度: $(H_1 - H_0) / (T_1 - T_0)$

[0320] 将发热速度的结果示于表1。

[0321] 关于发热速度的结果,

[0322] 表示为将不含有化合物(P)及化合物(C)而仅含有VC的比较例A中的发热速度的值

设为100时的相对值X,此外,

[0323] 表示为将不含有化合物(C)而仅含有化合物(P)及VC的比较例(在本实施例1-1的情况下,为比较例1-1)中的发热速度的值设为100时的相对值Y。

[0324] 在后述的其他实施例中同样。

[0325] <锂二次电池(纽扣型电池)的制作>

[0326] 作为锂二次电池,制作电池电阻评价用的纽扣型电池。

[0327] 以下示出详情。

[0328] (正极的制作)

[0329] 将作为正极活性物质的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (92质量份)、作为导电助剂的Super-P (TIMCAL公司制导电性碳) (2质量份)、及作为导电助剂的KS-6 (TIMREX公司制鳞片状石墨) (2质量份)、及作为粘结材料的聚偏氟乙烯(4质量份)混合,并使所得到的混合物分散于作为溶剂的N-甲基吡咯烷酮中,制备糊状的正极合剂浆料。

[0330] 接下来,将该正极合剂浆料涂布于厚度为 $20\mu\text{m}$ 的带状铝箔(正极集电体),干燥后,利用辊压机进行压延,得到由正极集电体和正极活性物质层形成的片状正极。此时的正极活性物质层的涂布质量为 $19.0\text{mg}/\text{cm}^2$,加压密度为 $2.9\pm 0.05\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0331] (负极的制作)

[0332] 添加作为负极活性物质的天然石墨(96质量份)、作为导电助剂的Super-P(1质量份)、作为增稠剂的分散于纯水中的羧甲基纤维素钠(以固态成分计为1质量份)、及作为粘结材料的分散于纯水中的苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR) (2质量份),进行混合,得到糊状的负极合剂浆料。

[0333] 接下来,将所得到的负极合剂浆料涂布于厚度为 $10\mu\text{m}$ 的带状铜箔(负极集电体),干燥后,利用辊压机进行压延,得到由负极集电体和负极活性物质层形成的片状负极。此时的负极活性物质层的涂布质量为 $11.0\text{mg}/\text{cm}^2$,加压密度为 $1.45\pm 0.05\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0334] (隔膜的制作)

[0335] 将厚度为 $20\mu\text{m}$ 的微多孔性聚乙烯膜冲裁成直径为17mm的圆盘状,得到纽扣状的隔膜。

[0336] (纽扣型电池前体的制作)

[0337] 分别将上述的负极以14mm的直径冲裁成圆盘状,将上述的正极以13mm的直径冲裁成圆盘状,分别得到纽扣状的负极及纽扣状的正极。

[0338] 将所得到的纽扣状的正极、隔膜、及纽扣状的负极依次层叠于不锈钢制的电池盒(2032尺寸)内,接着,向该电池盒内注入上述的非水电解液 $20\mu\text{L}$,使其浸渗至隔膜、正极和负极中。

[0339] 接下来,在负极上载置SUS制的板(厚度为0.5mm,直径为16mm)及弹簧,介由聚丙烯制的垫片将电池盒盖敛缝,由此将电池密封。

[0340] 通过以上方式,作为锂二次电池前体(即,进行充放电之前的锂二次电池),得到直径为20mm、高度为3.2mm的具有图3所示的构成的纽扣型电池前体(即,进行充放电之前的纽扣型电池)。

[0341] (纽扣型电池的制作)

[0342] 针对上述纽扣型电池前体,在恒温槽内,于 25°C ,在2.8V与4.2V之间重复实施三次

充电及放电的循环,得到纽扣型电池。

[0343] <电池电阻的评价>

[0344] 对于纽扣型电池,进行以下的电池电阻的评价。

[0345] 将上述纽扣型电池于室温充电至恒电压4.2V,接着于室温以0.1C恒电流放电,测定了自放电开始起10秒钟时的第1电位降低量。

[0346] 将上述纽扣型电池于室温充电至恒电压4.2V,接着于室温以0.2C恒电流放电,测定了自放电开始起10秒钟时的第2电位降低量。

[0347] 将上述纽扣型电池于室温充电至恒电压4.2V,接着于室温以0.5C恒电流放电,测定了自放电开始起10秒钟时的第3电位降低量。

[0348] 将上述纽扣型电池于室温充电至恒电压4.2V,接着于室温以1.0C恒电流放电,测定了自放电开始起10秒钟时的第4电位降低量。

[0349] 根据以各电流速率放电时的第1电位降低量~第4电位降低量,算出放电初始的电池电阻(直流电阻;DCIR)。

[0350] 将电池电阻(DCIR)的结果示于表1。

[0351] 关于电池电阻(DCIR)的结果,

[0352] 表示为将不含有化合物(P)及化合物(C)而仅含有VC的比较例A中的电池电阻(DCIR)的值设为100时的相对值X,此外,

[0353] 表示为将不含有化合物(C)而仅含有化合物(P)及VC的比较例(在本实施例1-1的情况下,为比较例1-1)中的电池电阻(DCIR)的值设为100时的相对值Y。

[0354] 在后述的其他实施例中同样。

[0355] (比较例A、比较例1-1、实施例1-2~1-3、比较例2-1、实施例2-1~2-6、比较例2-2、实施例2-7、比较例3-1、实施例3-1~3-6、比较例3-2、实施例3-7~3-8、比较例4-1、实施例4-1~4-3、比较例4-2、实施例4-4)

[0356] 如表1所示的那样变更作为添加剂的化合物(P)的有无、化合物(P)的种类及添加量、作为添加剂的化合物(C)的有无、以及化合物(C)的种类及添加量的组合,除此以外,进行与实施例1-1同样的操作。

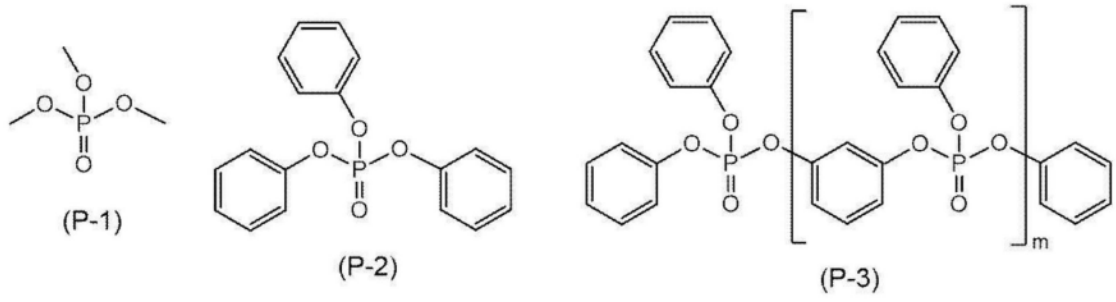
[0357] 将结果示于表1。

[0358] 需要说明的是,在全部例子中共通的是,非水电解液中含有0.5wt%的VC。

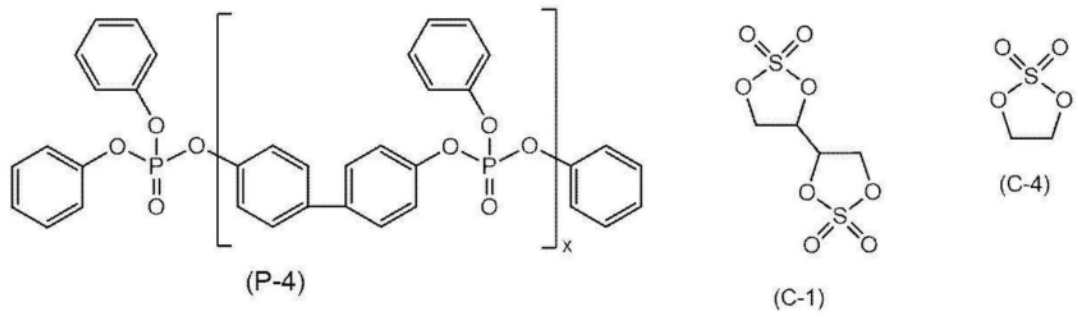
[0359] 表1中的各添加剂如下所述。

[0360] 化合物(P-3)中的m为1,化合物(P-4)中的x为1。

[0361] [化学式10]



[0362]



[0363] [表1]

添加剂	非水电解液的组成 (LiPF ₆ (1M) + VC(0.5wt%) + 下述添加剂)						评价结果				
	化合物(P)				化合物(C)		个数比 [硫酸基 /磷酸基]	发热速度 (层叠型电池)		电池电阻 (纽扣型电池)	
	P-1 (wt%)	P-2 (wt%)	P-3 (wt%)	P-4 (wt%)	C-1 (wt%)	C-4 (wt%)		相对值 X	相对值 Y	相对值 X	相对值 Y
分子量 (g·mol ⁻¹)	140.07	326.29	574.09	650.55	246.22	124.11					
比较例A (仅VC)	-	-	-	-	-	-	-	100	-	100	-
比较例1-1	0.5	-	-	-	-	-	0.00	82.5	100	109.2	100
实施例1-1	0.5	-	-	-	0.05	-	0.11	80.9	98.1	108.3	99.2
实施例1-2	0.5	-	-	-	0.2	-	0.46	68.3	82.8	108.4	99.3
实施例1-3	0.5	-	-	-	0.5	-	1.14	68.2	82.7	103.2	94.5
比较例2-1	-	0.5	-	-	-	-	0.00	77.2	100	106.4	100
实施例2-1	-	0.5	-	-	0.05	-	0.27	66.1	85.6	103.0	96.8
实施例2-2	-	0.5	-	-	0.2	-	1.06	56.5	73.2	102.8	96.6
实施例2-3	-	0.5	-	-	0.4	-	2.12	64.8	83.9	104.1	97.8
实施例2-4	-	0.5	-	-	-	0.05	0.26	71.3	92.3	105.2	98.9
实施例2-5	-	0.5	-	-	-	0.2	1.05	68.2	88.3	104.5	98.2
实施例2-6	-	0.5	-	-	-	0.4	2.10	75.6	97.9	105.9	99.5
比较例2-2	-	1.0	-	-	-	-	0.00	69.9	100	109.1	100
实施例2-7	-	1.0	-	-	0.2	-	0.53	66.9	95.7	103.1	94.5
比较例3-1	-	-	0.5	-	-	-	0.00	96.7	100	106.5	100
实施例3-1	-	-	0.5	-	0.05	-	0.23	69.7	72.1	96.9	91.0
实施例3-2	-	-	0.5	-	0.2	-	0.93	37.6	38.9	104.6	98.2
实施例3-3	-	-	0.5	-	0.5	-	2.33	74.6	77.1	97.2	91.3
实施例3-4	-	-	0.5	-	-	0.05	0.23	81.6	84.4	103.7	97.4
实施例3-5	-	-	0.5	-	-	0.2	0.93	73.6	76.1	103.5	97.2
实施例3-6	-	-	0.5	-	-	0.4	1.85	85.4	88.3	98.7	92.7
比较例3-2	-	-	1.0	-	-	-	0.00	85.5	100	109.0	100
实施例3-7	-	-	1.0	-	0.2	-	0.47	83.7	97.9	106.3	97.5
实施例3-8	-	-	1.0	-	0.4	-	0.93	69.4	81.2	103.9	95.3
比较例4-1	-	-	-	0.5	-	-	0.00	74.3	100	105.5	100
实施例4-1	-	-	-	0.5	0.05	-	0.26	72.1	97.0	104.1	98.7
实施例4-2	-	-	-	0.5	0.2	-	1.06	55.0	74.0	103.2	97.8
实施例4-3	-	-	-	0.5	0.4	-	2.11	62.5	84.1	102.3	97.0
比较例4-2	-	-	-	1.0	-	-	0.00	74.5	100	105.6	100
实施例4-4	-	-	-	1.0	0.2	-	0.53	64.4	86.4	104.3	98.8

[0364]

[0365] 如表1所示,在使用了含有化合物(P)(即,式(P)表示的化合物)、和作为硫酸酯化化合物的化合物(C)(即,式(C)表示的化合物)的非水电解液的各实施例中,能够在抑制电池的性能降低(具体而言,这些实施例中电池电阻的上升)的同时降低短路时的发热速度。

[0366] 例如,相较于不含化合物(P)和化合物(C)的比较例A的非水电解液而言,根据添加有化合物(P)的比较例1-1的非水电解液,电池的短路时的发热速度得以降低,但电池电阻上升(参照比较例A与比较例1-1的对比)。

[0367] 根据相较于该比较例1-1的非水电解液而言进一步添加了化合物(C)的实施例1-1~1-3的非水电解液,电池的短路时的发热速度得以进一步降低,并且电池电阻的上升也得以抑制(参照比较例1-1与实施例1-1~1-3的对比)。

[0368] 这些倾向也可以根据下述对比来确认:

[0369] 比较例A、比较例2-1与实施例2-1 ~ 实施例2-6的对比,

[0370] 比较例A、比较例2-2与实施例2-7的对比,

[0371] 比较例A、比较例3-1与实施例3-1 ~ 实施例3-6的对比,

[0372] 比较例A、比较例3-2与实施例3-7 ~ 实施例3-8的对比,

[0373] 比较例A、比较例4-1与实施例4-1 ~ 实施例4-3的对比,以及

[0374] 比较例A、比较例4-2与实施例4-4的对比。

[0375] 于2021年6月4日提出申请的日本专利申请2021-094572的全部公开内容通过参照被并入本说明书中。

[0376] 本说明书中记载的所有文献、专利申请及技术标准通过参照被并入本说明书中,各文献、专利申请及技术标准通过参照被并入的程度与具体且分别地记载的情况的程度相同。

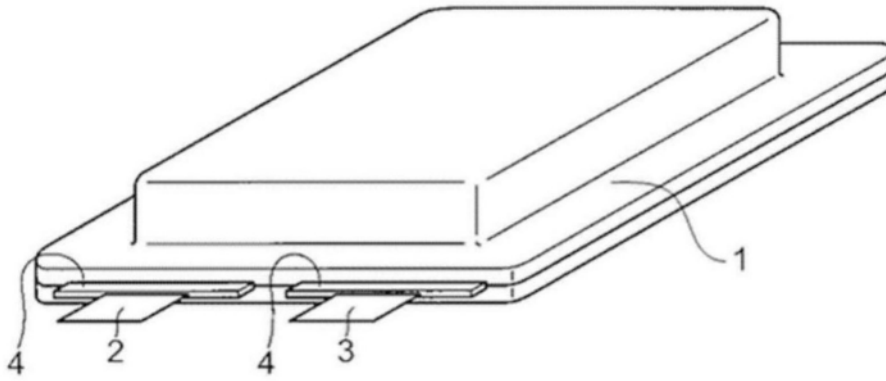


图1

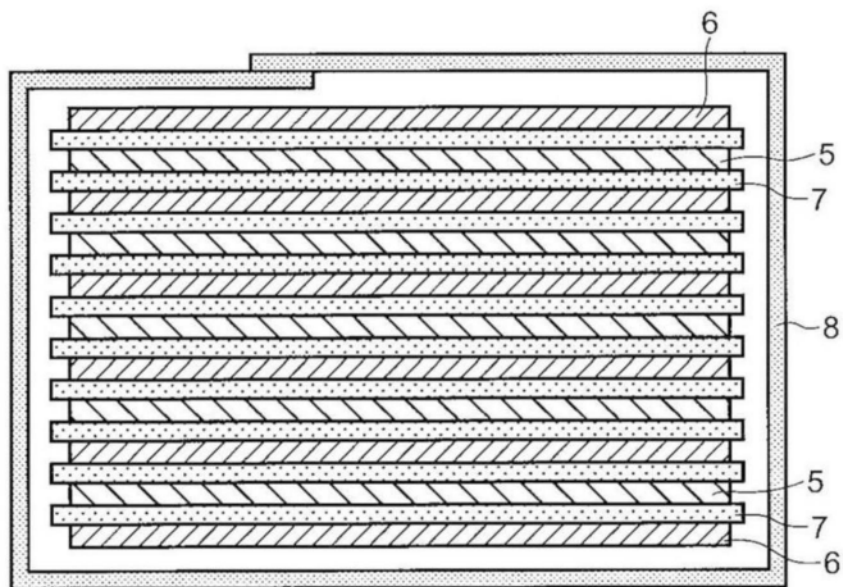


图2

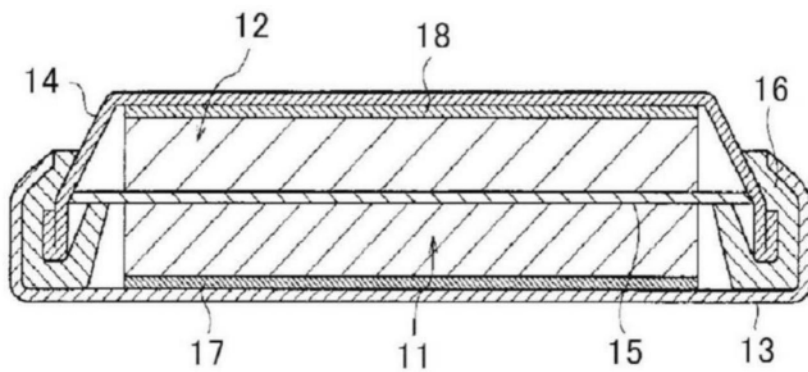


图3