



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119816979 A

(43) 申请公布日 2025. 04. 11

(21) 申请号 202380066757.8

(22) 申请日 2023.09.08

(30) 优先权数据

2022-167281 2022.10.19 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.03.17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/032775 2023.09.08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/084857 JA 2024.04.25

(71) 申请人 株式会社村田制作所

地址 日本京都

(72) 发明人 吉村谦太郎

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限  
责任公司 11240

专利代理师 赵雨桐

(51) Int.Cl.

H01M 10/0567 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/48 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

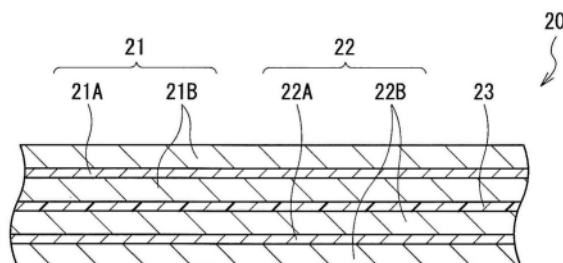
权利要求书2页 说明书28页 附图2页

(54) 发明名称

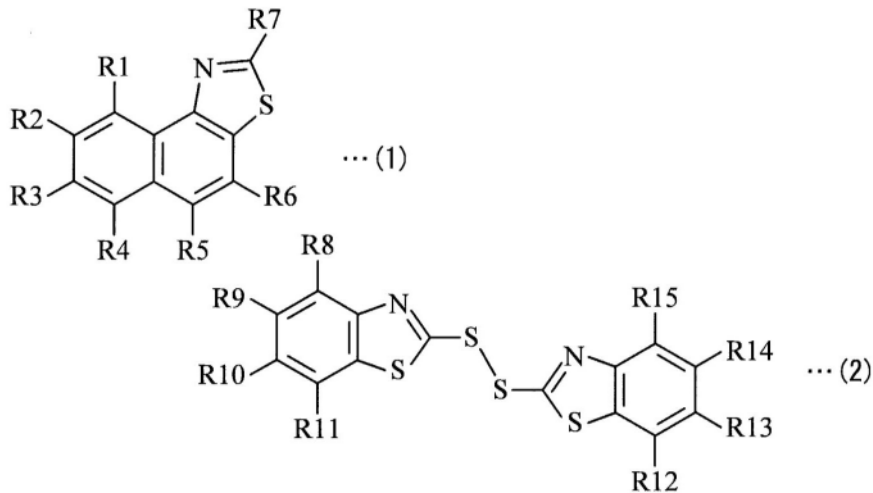
二次电池用电解液以及二次电池

(57) 摘要

二次电池具备正极、负极和包含噻唑型化合物的电解液。噻唑型化合物包含由式(1)表示的化合物以及由式(2)表示的化合物中的至少一方。

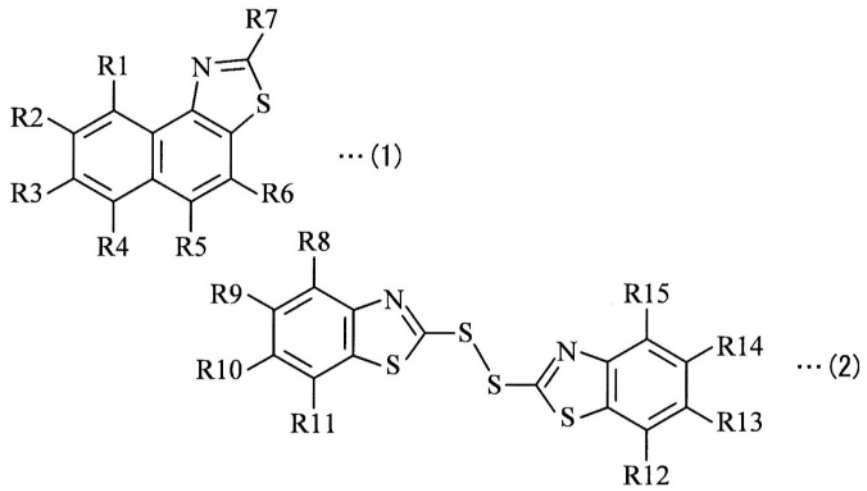


1. 一种二次电池,具备:  
 正极;  
 负极;以及  
 包含噻唑型化合物的电解液,  
 所述噻唑型化合物包含由式(1)表示的化合物以及由式(2)表示的化合物中的至少一方,



其中,R1~R15分别是氢、氟、氨基、甲硅烷基烷基、氨基烷基、烷基、环烷基、芳基、烷氧基、烷硫基、氟化烷基、氟化环烷基、氟化芳基、氟化烷氧基、氟化烷硫基以及它们的两种以上相互键合而成的一价键合基团中的任一种。

2. 根据权利要求1所述的二次电池,其中,  
 所述负极包含负极活性物质,  
 所述负极活性物质包含含硅材料。
3. 根据权利要求1或2所述的二次电池,其中,  
 所述电解液中的所述噻唑型化合物的含量为0.001重量%以上且5重量%以下。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的二次电池,其中,  
 所述电解液进一步包含不饱和环状碳酸酯、氟化环状碳酸酯以及氟化环状碳酸酯中的至少一种。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的二次电池,其中,  
 所述电解液进一步包含磺酸酯、硫酸酯、亚硫酸酯、二羧酸酐、二磺酸酐、磺酸羧酸酐以及磺基苯甲酸酰亚胺中的至少一种。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的二次电池,其中,  
 所述二次电池是锂离子二次电池。
7. 一种二次电池用电解液,包含噻唑型化合物,  
 所述噻唑型化合物包含由式(1)表示的化合物以及由式(2)表示的化合物中的至少一方,



其中,R1~R15分别是氢、氟、氨基、甲硅烷基烷基、氨基烷基、烷基、环烷基、芳基、烷氧基、烷硫基、氟化烷基、氟化环烷基、氟化芳基、氟化烷氧基、氟化烷硫基以及它们的两种以上相互键合而成的一价键合基团中的任一种。

## 二次电池用电解液以及二次电池

### 技术领域

[0001] 本技术涉及二次电池用电解液以及二次电池。

### 背景技术

[0002] 由于移动电话等多种电子设备的普及,因此作为小型且轻量并且可以得到高能量密度的电源,正在进行二次电池的开发。该二次电池具备正极、负极以及电解液(二次电池用电解液),关于该二次电池的结构进行了各种研究。

[0003] 具体而言,电解液中含有具有特定结构的苯并三唑衍生物(例如,参照专利文献1、2。)。另外,电解液中含有具有特定结构的苯并噻唑衍生物(例如,参照专利文献3、4。)

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2001-273927号公报

[0007] 专利文献2:日本特表2013-513923号公报

[0008] 专利文献3:日本专利第6056721号说明书

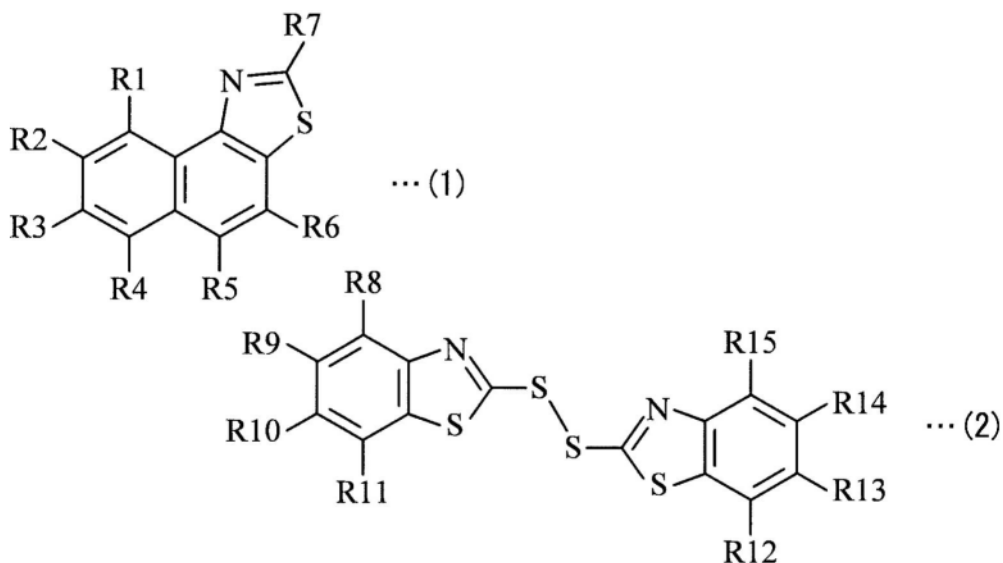
[0009] 专利文献4:国际公开第2019/181278号小册子

### 发明内容

[0010] 关于二次电池的结构进行了各种研究,但该二次电池的电池特性还不充分,因此存在改善的余地。

[0011] 期望能够得到优异的电池特性的二次电池用电解液以及二次电池。

[0012] 本技术的一个实施方式的二次电池用电解液包含噻唑型化合物的电解,该噻唑型化合物包含由式(1)表示的化合物以及由式(2)表示的化合物中的至少一方。



[0014] (R1~R15分别是氢、氟、氨基、甲硅烷基烷基、氨基烷基、烷基、环烷基、芳基、烷氧基、烷硫基、氟化烷基、氟化环烷基、氟化芳基、氟化烷氧基、氟化烷硫基以及它们的两种以

上相互键合而成的一价键合基团中的任一种。)

[0015] 本技术的一个实施方式的二次电池具备正极、负极和电解液,该电解液具有与上述的本技术的一个实施方式的二次电池用电解液的结构相同的结构。

[0016] 根据本技术的一个实施方式的二次电池用电解液或二次电池,该二次电池用电解液包含噻唑型化合物,该噻唑型化合物包含由式(1)表示的化合物以及由式(2)表示的化合物中的至少一方,所以能够得到优异的电池特性。

[0017] 需要说明的是,本技术的效果不一定限定于在此说明的效果,可以是后述的与本技术关联的一系列效果中的任何效果。

## 附图说明

[0018] 图1是表示本技术的一个实施方式中的二次电池的结构的截面图。

[0019] 图2是表示图1所示的电池元件的结构的截面图。

[0020] 图3是表示二次电池的应用例的结构的框图。

## 具体实施方式

[0021] 以下,参照附图关于本技术的一个实施方式详细地进行说明。需要说明的是,说明的顺序如下所述。

[0022] 1.二次电池用电解液

[0023] 1-1.结构

[0024] 1-2.制造方法

[0025] 1-3.作用以及效果

[0026] 2.二次电池

[0027] 2-1.结构

[0028] 2-2.动作

[0029] 2-3.制造方法

[0030] 2-4.作用以及效果

[0031] 3.变形例

[0032] 4.二次电池的用途

[0033] <1.二次电池用电解液>

[0034] 首先,关于本技术的一个实施方式的二次电池用电解液(以下简称为“电解液”)进行说明。

[0035] <1-1.结构>

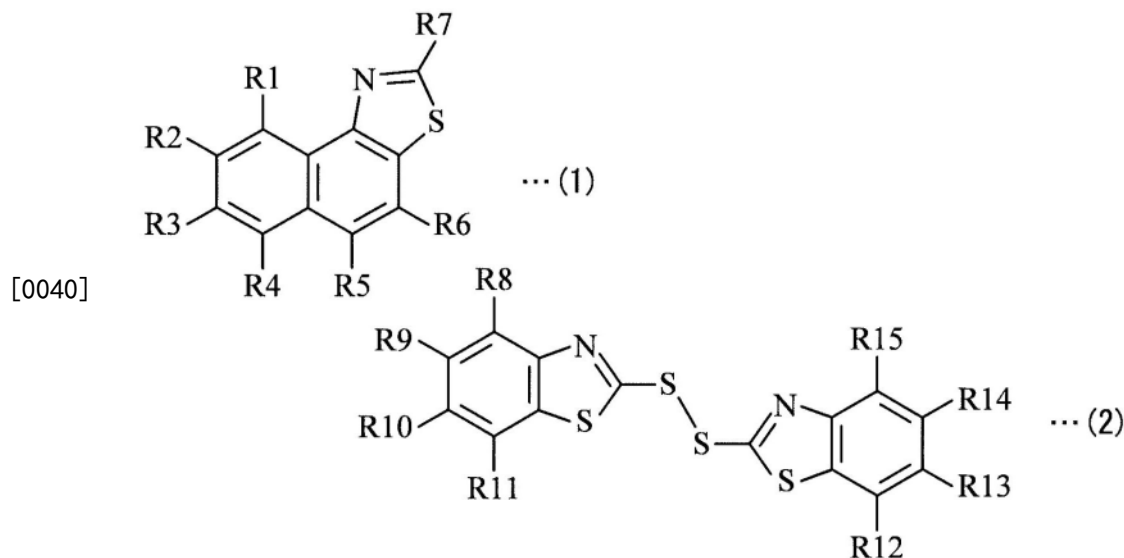
[0036] 在此说明的电解液是作为电化学装置的二次电池中使用的液状的电解质。另外,电解液也可以用于二次电池以外的其他电化学装置。其他电化学装置的具体例子是一次电池以及电容器等。

[0037] [噻唑型化合物]

[0038] 电解液包含噻唑型化合物中的任意一种或两种以上。该噻唑型化合物是包含萘和噻唑相互缩合而成的稠环的化合物。

[0039] 具体而言,噻唑型化合物包含由式(1)表示的化合物以及由式(2)表示的化合物中

的一方或双方。



[0041] (R1~R15分别是氢、氟、氨基、甲硅烷基烷基、氨基烷基、烷基、环烷基、芳基、烷氧基、烷硫基、氟化烷基、氟化环烷基、氟化芳基、氟化烷氧基、氟化烷硫基以及它们的两种以上相互键合而成的一价键合基团中的任一种。)

[0042] 在下文中,将式(1)所示的化合物称为“第一噻唑型化合物”,并且将式(2)所示的化合物称为“第二噻唑型化合物”。

[0043] 如式(1)所示,第一噻唑型化合物是包含1个稠环的化合物。如式(2)所示,第二噻唑型化合物包含2个稠环,并且该2个稠环是经由二硫键(-S-S-)相互间接地键合而成的化合物。

[0044] 电解液包含噻唑型化合物是因为,在使用了该电解液的二次电池的充放电时,在负极的表面形成源自该噻唑型化合物的良好的覆膜。该覆膜具有致密的膜结构,并且电化学稳定。由此,使用覆膜电化学地保护负极的表面,因此可以抑制电解液在该负极表面上的分解反应。因此,即使反复进行充放电,也可以抑制放电容量的减少。

[0045] (结构)

[0046] R1~R15只要分别如上所述是氢(-H)、氟(-F)、氨基(-NH<sub>2</sub>)、甲硅烷基烷基、氨基烷基、烷基、环烷基、芳基、烷氧基、烷硫基、氟化烷基、氟化环烷基、氟化芳基、氟化烷氧基、氟化烷硫基以及键合基团中的任一种,则没有特别限定。

[0047] 烷基的碳原子数没有特别限定,因此该烷基的具体例子是甲基、乙基、丙基以及丁基等。另外,烷基可以是链状,也可以是支链状。

[0048] 环烷基的碳原子数没有特别限定,因此该环烷基的具体例子是环丙基、环丁基、环戊基以及环己基等。

[0049] 芳基的碳原子数没有特别限定,因此该芳基的具体例子是亚苯基以及亚萘基等。

[0050] 烷氧基的碳原子数没有特别限定,因此该烷氧基的具体例子是甲氧基、乙氧基以及丙氧基等。另外,烷氧基可以是链状,也可以是支链状。

[0051] 烷硫基的碳原子数没有特别限定,因此该烷硫基的具体例子是甲硫基以及乙硫基等。需要说明的是,在确认之前进行说明,烷硫基是烷氧基中的氧原子被硫原子取代的基团。

[0052] 甲硅烷基烷基是甲硅烷基(-SiH<sub>3</sub>)中包含的3个氢被烷基取代的基团,关于该烷基的详细情况如上所述。甲硅烷基烷基的具体例子是三甲基甲硅烷基等。

[0053] 氨基烷基是氨基中包含的2个氢被烷基取代的基团,关于该烷基的详细情况如上所述。氨基烷基的具体例子是二甲基氨基等。

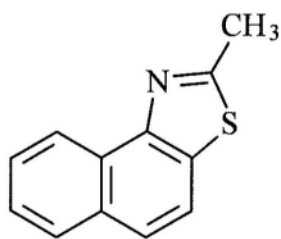
[0054] 氟化烷基是烷基中包含的1个以上的氢被氟取代的基团。氟化环烷基是环烷基中包含的1个以上的氢被氟取代的基团。氟化芳基是芳基中包含的1个以上的氢被氟取代的基团。氟化烷氧基是烷氧基中包含的1个以上的氢被氟取代的基团。氟化烷硫基是烷硫基中包含的1个以上的氢被氟取代的基团。

[0055] 键合基团是氢、氟、氨基、甲硅烷基烷基、氨基烷基、烷基、环烷基、芳基、烷氧基、烷硫基、氟化烷基、氟化环烷基、氟化芳基、氟化烷氧基以及氟化烷硫基中的两种以上相互键合而成的一价基团。键合基团的种类没有特别限定,具体而言,是烷基和氨基相互键合而成的基团(亚烷基和氨基相互键合而成的基团)、烷基和甲硅烷基烷基相互键合而成的基团(亚烷基和甲硅烷基相互键合而成的基团)以及烷基和氨基烷基相互键合而成的基团(亚烷基和氨基烷基相互键合而成的基团)等。

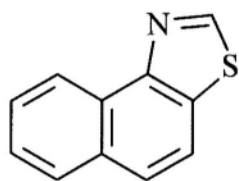
[0056] (具体例子)

[0057] 噻唑型化合物的具体例子如下所述。

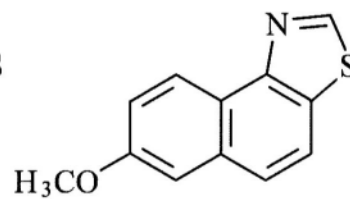
[0058] 第一噻唑型化合物的具体例子是分别由式(1-1)~式(1-31)表示的化合物等。



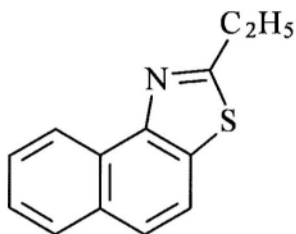
(1-1)



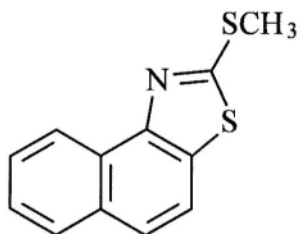
(1-2)



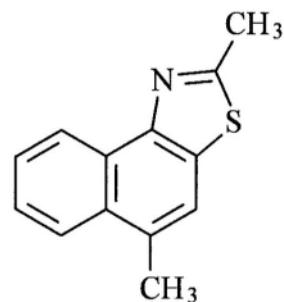
(1-3)



(1-4)

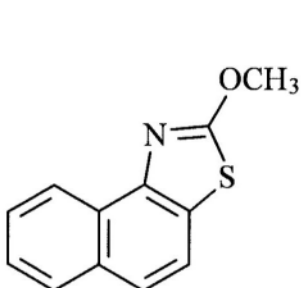


(1-5)

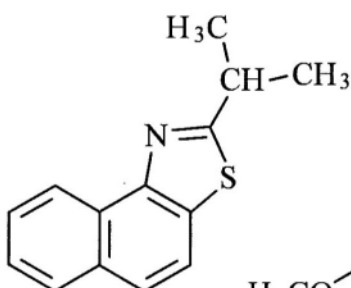


(1-6)

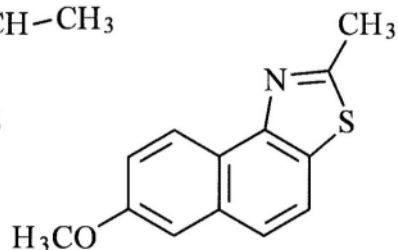
[0059]



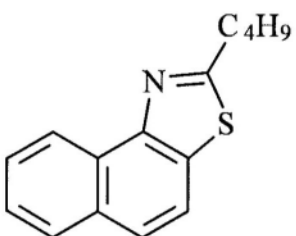
(1-7)



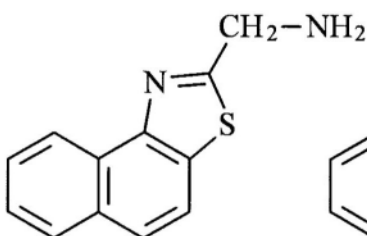
(1-8)



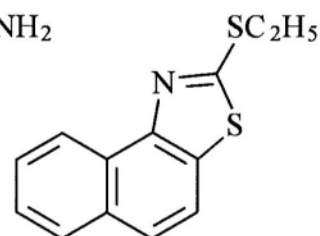
(1-9)



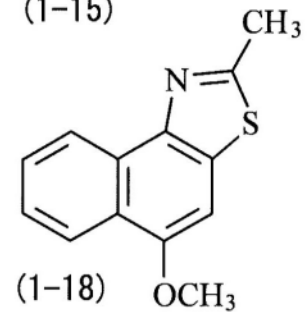
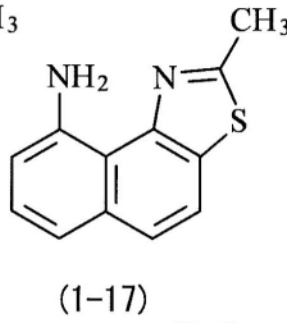
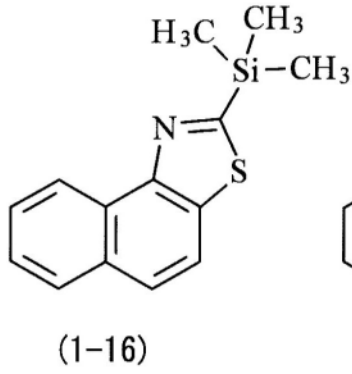
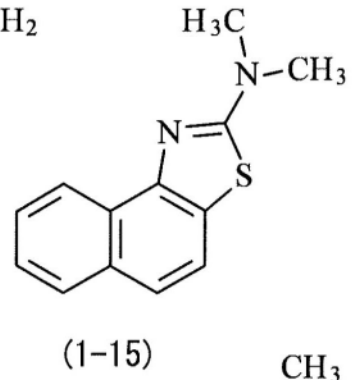
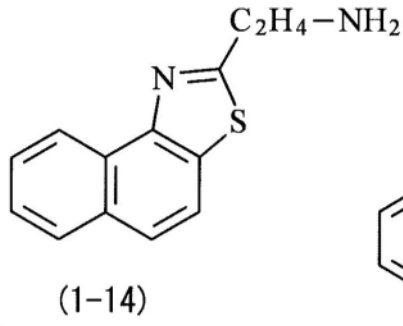
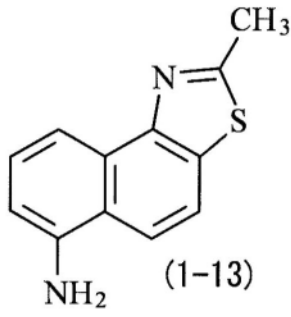
(1-10)



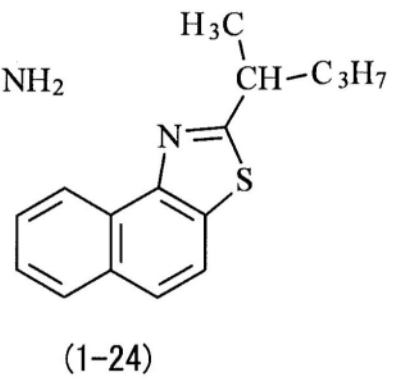
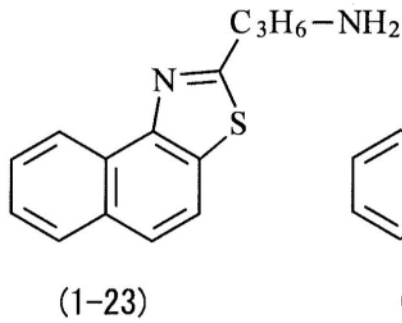
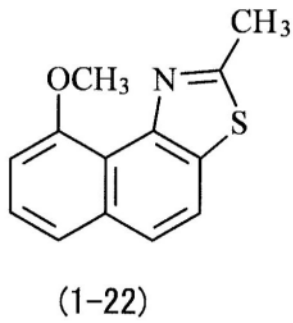
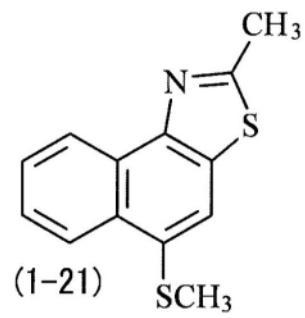
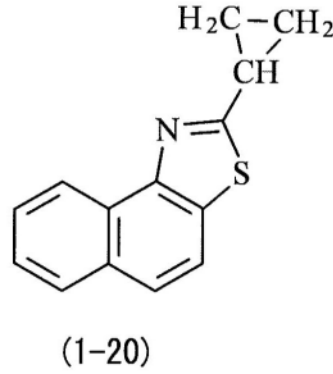
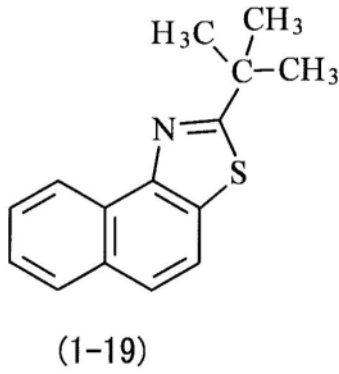
(1-11)

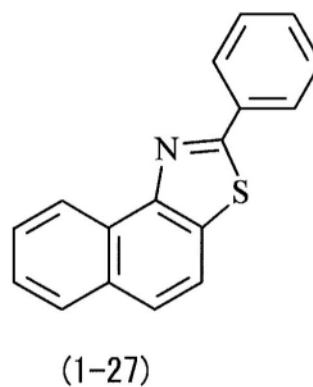
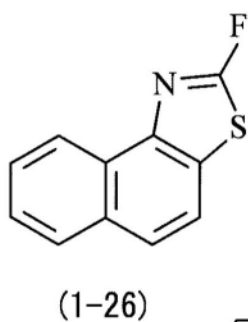
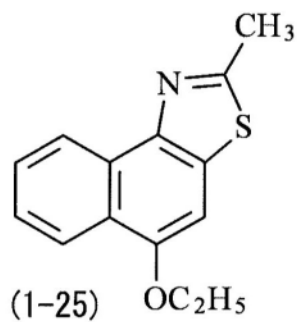


(1-12)

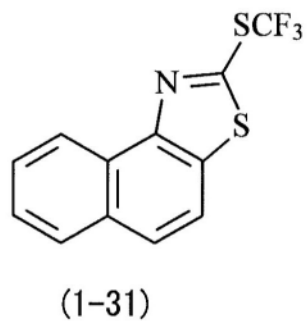
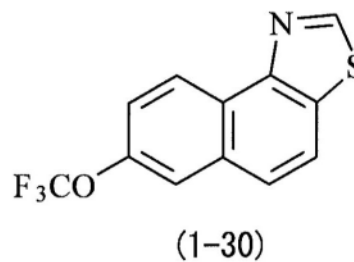
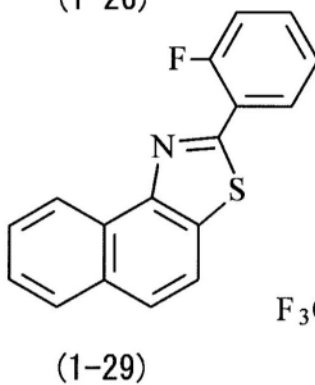
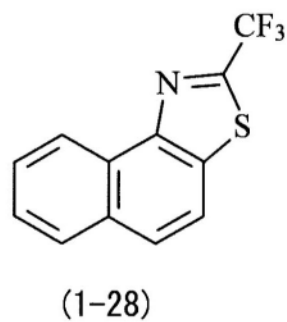


[0060]

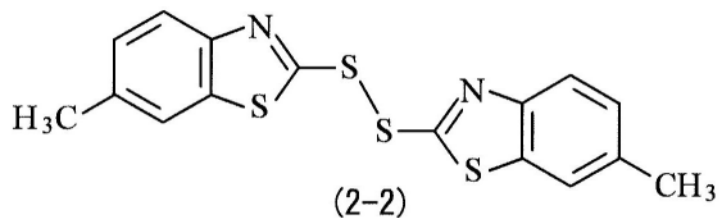
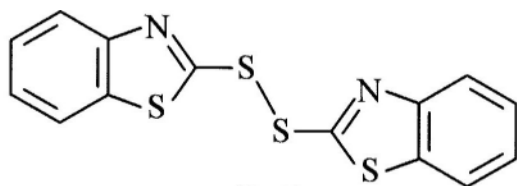




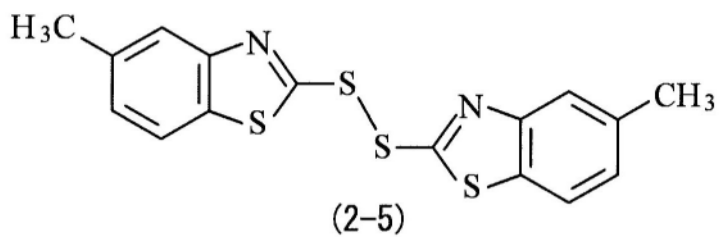
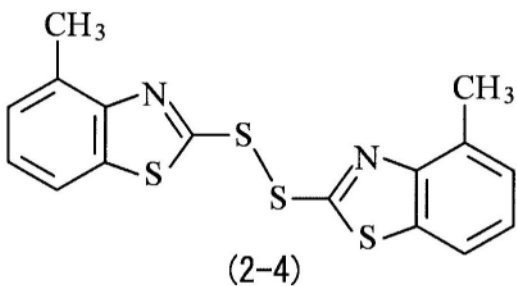
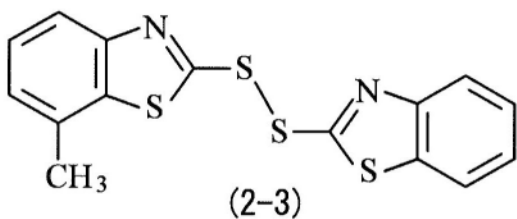
[0061]

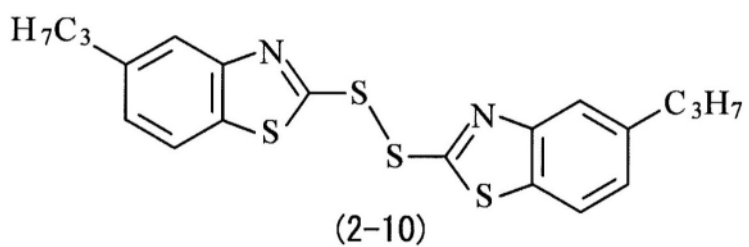
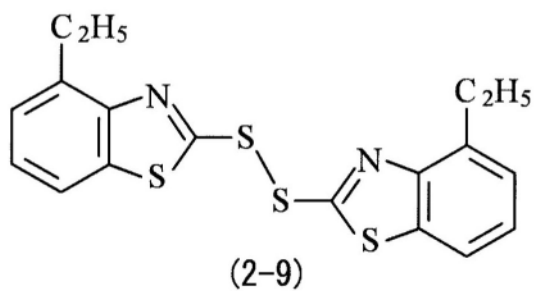
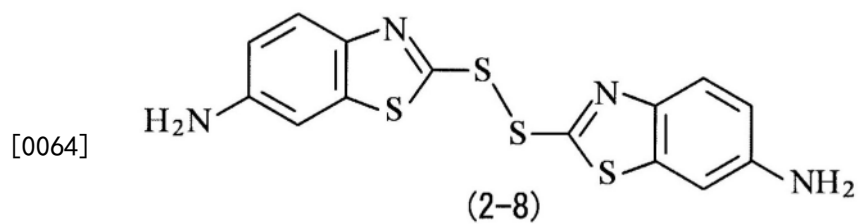
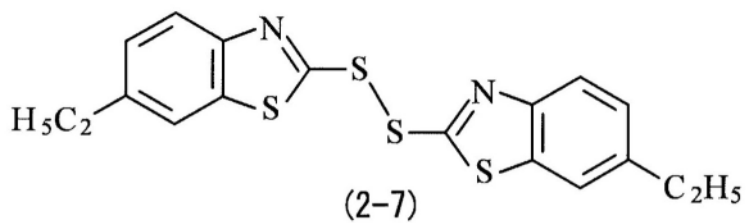
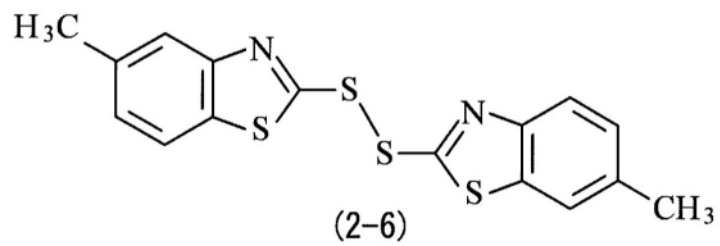


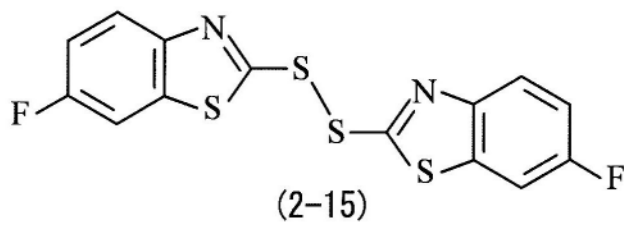
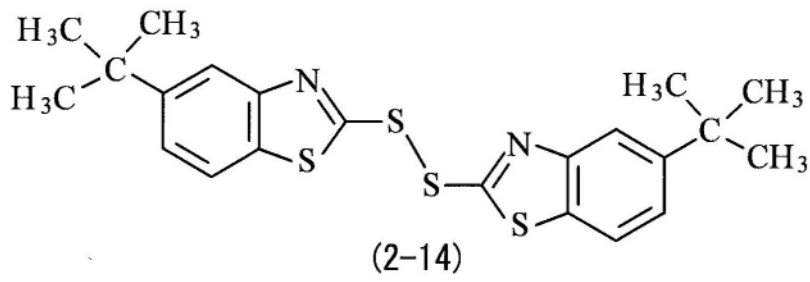
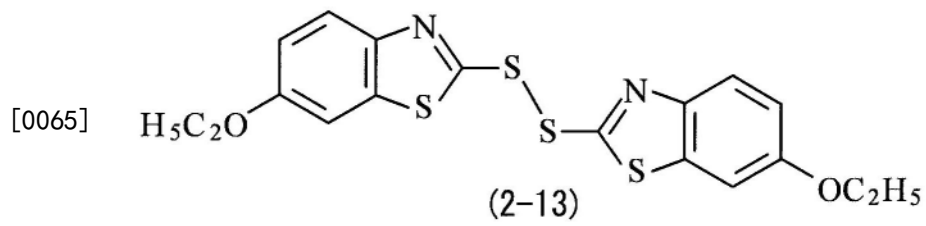
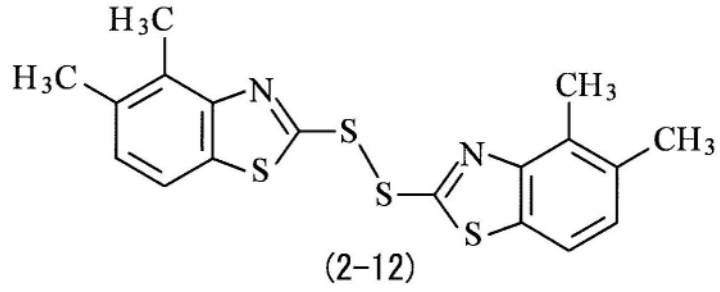
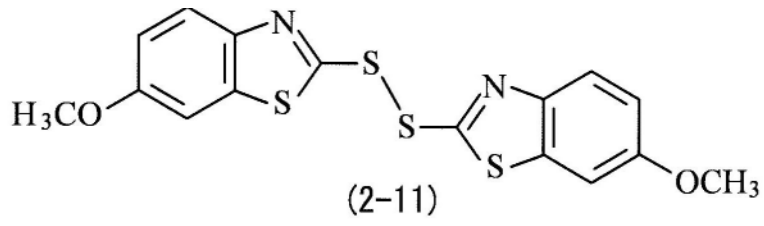
[0062] 第二噻唑型化合物的具体例子是分别由式(2-1)~(2-24)表示的化合物等。

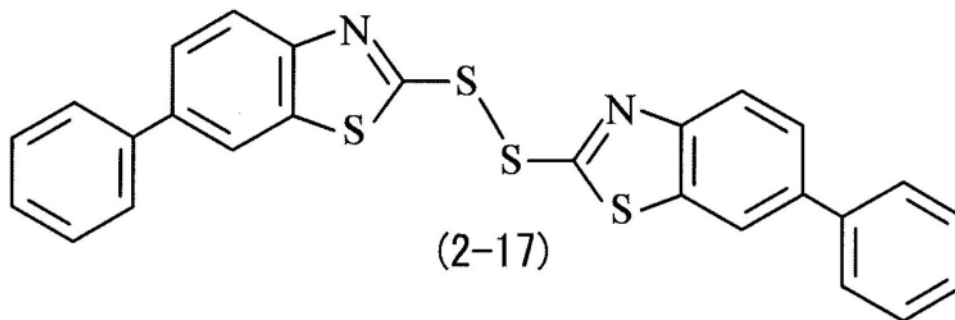
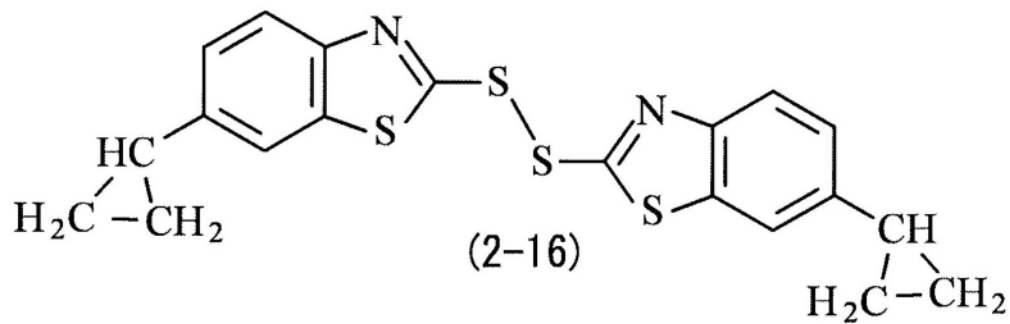


[0063]

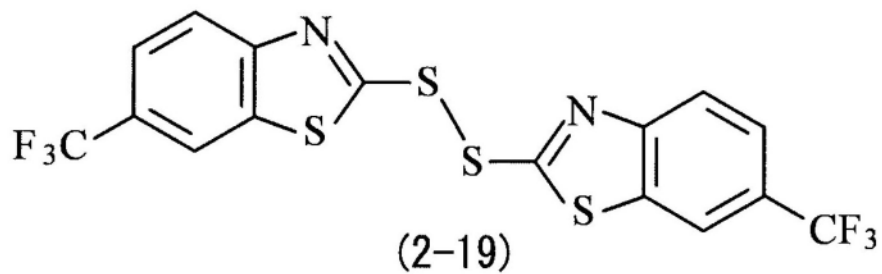
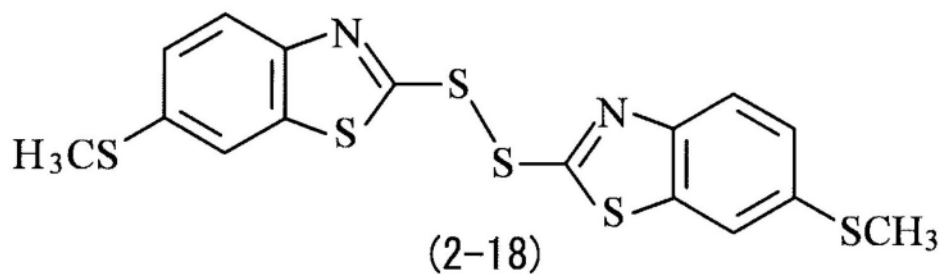


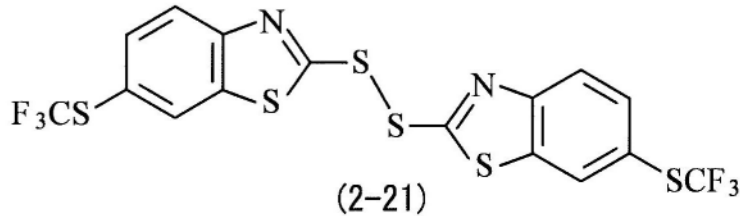
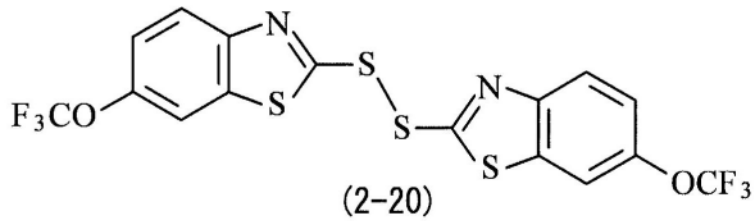




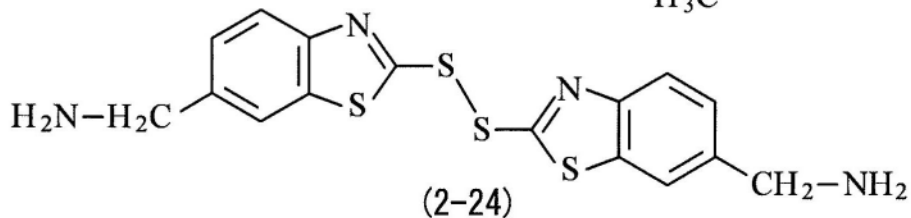
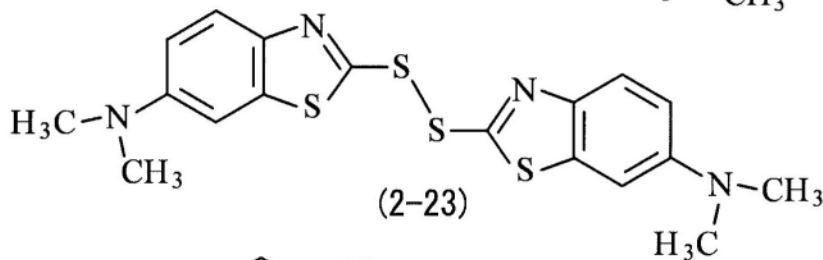
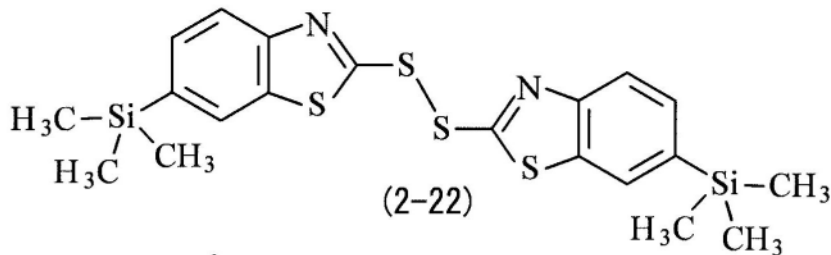


[0066]





[0067]



[0068] (含量)

[0069] 电解液中的噻唑型化合物的含量没有特别限定,其中,优选为0.001重量%~5重量%。这是因为,可以形成足够良好的覆膜,因此可以充分抑制电解液的分解反应。

[0070] 需要说明的是,在电解液包含第一噻唑型化合物以及第二噻唑型化合物双方的情况下,上述的噻唑型化合物的含量是第一噻唑型化合物的含量与第二噻唑型化合物的含量之和。

[0071] 需要说明的是,在测定噻唑型化合物的含量的情况下,通过将二次电池解体,回收电解液,然后分析该电解液,由此计算该噻唑型化合物的含量。电解液的分析方法没有特别限定,具体而言,是高频感应耦合等离子体(ICP)发射光谱分析法、核磁共振光谱法(NMR)以及气相色谱质量分析法(GC-MS)等中的任意一种或两种以上。

[0072] [溶剂]

[0073] 需要说明的是,电解液可以进一步包含溶剂。该溶剂包含非水溶剂(有机溶剂)中的任意一种或两种以上,包含该非水溶剂的电解液是所谓的非水电解液。

[0074] 非水溶剂是酯类以及醚类等,更具体而言,是碳酸酯系化合物、羧酸酯系化合物以及内酯系化合物等。

[0075] 碳酸酯系化合物是环状碳酸酯以及链状碳酸酯等。环状碳酸酯的具体例子是碳酸亚乙酯以及碳酸亚丙酯等。链状碳酸酯的具体例子是碳酸二甲酯、碳酸二乙酯以及碳酸甲乙酯等。

[0076] 羧酸酯系化合物是链状羧酸酯等。链状羧酸酯的具体例子是乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、三甲基乙酸乙酯、丁酸甲酯以及丁酸乙酯等。

[0077] 内酯系化合物是内酯等。内酯的具体例子是  $\gamma$ -丁内酯以及  $\gamma$ -戊内酯等。

[0078] 需要说明的是,醚类也可以是1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃、1,3-二氧戊环以及1,4-二噁烷等。

[0079] (电解质盐)

[0080] 另外,电解液可以进一步包含电解质盐。该电解质盐是锂盐等轻金属盐。

[0081] 锂盐的具体例子是六氟磷酸锂 ( $\text{LiPF}_6$ )、四氟硼酸锂 ( $\text{LiBF}_4$ )、三氟甲烷磺酸锂 ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )、双(氟磺酰基)酰亚胺锂 ( $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ )、双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂 ( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ )、三(三氟甲烷磺酰基)甲基化锂 ( $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ )、双(草酸)硼酸锂 ( $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ )、二氟草酸硼酸锂 ( $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ )、二氟二(草酸)硼酸锂 ( $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ )、四氟草酸磷酸锂 ( $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ )、单氟磷酸锂 ( $\text{Li}_2\text{PFO}_3$ ) 以及二氟磷酸锂 ( $\text{LiPF}_2\text{O}_2$ ) 等。

[0082] 电解质盐的含量没有特别限定,具体而言,相对于溶剂为0.3mol/kg~3.0mol/kg。这是因为可以得到高离子传导性。

[0083] (添加剂)

[0084] 需要说明的是,电解液可以进一步包含添加剂中的任意一种或两种以上。

[0085] (不饱和环状碳酸酯、氟化环状碳酸酯以及氰化环状碳酸酯)

[0086] 具体而言,添加剂是不饱和环状碳酸酯、氟化环状碳酸酯以及氰化环状碳酸酯中的任意一种或两种以上。这是因为可以提高电解液的电化学稳定性。由此,在二次电池的充放电时可以进一步抑制电解液的分解反应,因此即使反复充放电也可以进一步抑制放电容量的减少。

[0087] 不饱和环状碳酸酯是包含不饱和碳键(碳间双键)的环状碳酸酯。不饱和碳键的数量没有特别限定,可以仅为1个,也可以为2个以上。

[0088] 该不饱和环状碳酸酯包含碳酸亚乙烯酯系化合物、碳酸乙烯基亚乙酯系化合物以及碳酸亚甲基亚乙酯系化合物中的任意一种或两种以上。

[0089] 碳酸亚乙烯酯系化合物是具有碳酸亚乙烯酯型的结构的不饱和环状碳酸酯。碳酸亚乙烯酯系化合物的具体例子是碳酸亚乙烯酯(1,3-二氧杂环戊烯-2-酮)、碳酸甲基亚乙烯酯(4-甲基-1,3-二氧杂环戊烯-2-酮)、碳酸乙基亚乙烯酯(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-酮以及4-三氟甲基-1,3-二氧杂环戊烯-2-酮等。

[0090] 碳酸乙烯基亚乙酯系化合物是具有碳酸乙烯基亚乙酯型的结构的不饱和环状碳酸酯。碳酸乙烯基亚乙酯系化合物的具体例子是碳酸乙烯基亚乙酯(4-乙烯基-1,3-二氧戊环-2-酮)、4-甲基-4-乙烯基-1,3-二氧戊环-2-酮、4-乙基-4-乙烯基-1,3-二氧戊环-2-酮、4-正丙基-4-乙烯基-1,3-二氧戊环-2-酮、5-甲基-4-乙烯基-1,3-二氧戊环-2-酮、4,4-二

乙烯基-1,3-二氧戊环-2-酮以及4,5-二乙烯基-1,3-二氧戊环-2-酮等。

[0091] 碳酸亚甲基亚乙酯系化合物是具有碳酸亚甲基亚乙酯型的结构的不饱和环状碳酸酯。碳酸亚甲基亚乙酯系化合物的具体例子是碳酸亚甲基亚乙酯(4-亚甲基-1,3-二氧戊环-2-酮)、4,4-二甲基-5-亚甲基-1,3-二氧戊环-2-酮以及4,4-二乙基-5-亚甲基-1,3-二氧戊环-2-酮等。在此,作为碳酸亚甲基亚乙酯系化合物,示例了仅具有1个亚甲基的化合物,但该碳酸亚甲基亚乙酯系化合物也可以具有2个以上的亚甲基。

[0092] 需要说明的是,包含不饱和碳键的环状碳酸酯不相当于氟化环状碳酸酯以及氰化环状碳酸酯中的任意一种,而相当于不饱和环状碳酸酯。

[0093] 氟化环状碳酸酯是含有氟作为构成元素的环状碳酸酯。氟的数量没有特别限定,因此可以仅为1个,也可以为2个以上。即,氟化环状碳酸酯是环状碳酸酯中的1个或2个以上的氢被氟取代的化合物。

[0094] 氟化环状碳酸酯的具体例子是氟代碳酸亚乙酯(4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮)以及二氟碳酸亚乙酯(4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮)等。

[0095] 需要说明的是,含有氟作为构成元素的环状碳酸酯不相当于不饱和环状碳酸酯以及氰化环状碳酸酯中的任意一种,而相当于氟化环状碳酸酯。

[0096] 氰化环状碳酸酯是含有氰基的环状碳酸酯。氰基的数量没有特别限定,因此可以仅为1个,也可以为2个以上。即,氰化环状碳酸酯是环状碳酸酯中的1个或2个以上的氢被氰基取代的化合物。

[0097] 氰化环状碳酸酯的具体例子是氰基碳酸亚乙酯(4-氰基-1,3-二氧戊环-2-酮)以及二氰碳酸亚乙酯(4,5-二氰基-1,3-二氧戊环-2-酮)等。

[0098] 需要说明的是,含有氰基的环状碳酸酯不相当于不饱和环状碳酸酯以及氟化环状碳酸酯中的任意一种,而相当于氰化环状碳酸酯。

[0099] (磺酸酯、硫酸酯、亚硫酸酯、二羧酸酐、二磺酸酐、磺酸羧酸酐以及磺基苯甲酸酐亚胺)

[0100] 另外,添加剂为磺酸酯、硫酸酯、亚硫酸酯、二羧酸酐、二磺酸酐、磺酸羧酸酐以及磺基苯甲酸酐亚胺中的任意一种或两种以上。这是因为可以提高电解液的电化学稳定性。由此,可以在二次电池的充放电时进一步抑制电解液的分解反应,因此即使反复充放电也可以进一步抑制放电容量的减少。

[0101] 磺酸酯的具体例子是1,3-丙烷磺内酯、1-丙烯-1,3-磺内酯、1,4-丁烷磺内酯、2,4-丁烷磺内酯以及甲磺酸炔丙酯等。

[0102] 硫酸酯的具体例子是1,3,2-二噁唑噻吩2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷2,2-二氧化物、4-甲基磺酰氧基甲基-2,2-二氧代-1,3,2-二噁唑噻吩等。

[0103] 亚硫酸酯的具体例子是1,3-丙烷磺内酯、1-丙烯-1,3-磺内酯、1,4-丁烷磺内酯、2,4-丁烷磺内酯以及甲磺酸炔丙酯等。亚硫酸酯的具体例子是1,3,2-二噁唑噻吩2-氧化物以及4-甲基-1,3,2-二噁唑噻吩2-氧化物等。

[0104] 二羧酸酐的具体例子是1,4-二噁烷-2,6-二酮、琥珀酸酐以及戊二酸酐等。

[0105] 二磺酸酐的具体例子是1,2-乙烷二磺酸酐、1,3-丙烷二磺酸酐以及六氟1,3-丙烷二磺酸酐等。

[0106] 磺酸羧酸酐的具体例子是2-磺基苯甲酸酐以及2,2-二氧代噁唑噻吩-5-酮等。

[0107] 磺基苯甲酸酰亚胺的具体例子是邻磺酰苯甲酰亚胺以及N-甲基糖精等。

[0108] (腈化合物)

[0109] 另外,添加剂是腈化合物。这是因为可以提高电解液的电化学稳定性。由此,可以在充放电时进一步抑制电解液的分解反应,因此即使反复充放电也可以进一步抑制放电容量的减少。在该情况下,也可以抑制由电解液的分解反应引起的气体的产生。

[0110] 该腈化合物是含有1个或2个以上的氰基(-CN)的化合物。腈化合物的具体例子是辛腈、苜腈、邻苯二甲腈、琥珀腈、戊二腈、己二腈、癸二腈、1,3,6-己烷三腈、3,3'-氧基二丙腈、3-丁氧基丙腈、乙二醇双丙腈醚、1,2,2,3-四氰基丙烷、四氰基丙烷、富马酸腈、7,7,8,8-四氰基醌二甲烷、环戊烷甲腈、1,3,5-环己烷三腈以及1,3-双(二氰基亚甲基)茛满等。

[0111] 另外,上述的氰化环状碳酸酯被从在此说明的腈化合物中除去。

[0112] <1-2. 制造方法>

[0113] 在制造电解液的情况下,将电解质盐添加到溶剂中,然后将噻唑型化合物添加到该溶剂中。由此,在溶剂中电解质盐以及噻唑型化合物分别被溶解或分散,从而制备电解液。

[0114] <1-3. 作用以及效果>

[0115] 根据该电解液,该电解液包含噻唑型化合物。

[0116] 在该情况下,如上所述,在使用了电解液的二次电池的充放电时,在负极的表面上形成源自噻唑型化合物的良好的覆膜,因此使用该覆膜对负极的表面进行电化学保护。由此,可以抑制电解液在负极表面上的分解反应,因此即使反复充放电,也可以抑制放电容量的减少。因此,能够实现具有优异电池特性的二次电池。

[0117] 特别是,如果电解液中的噻唑型化合物的含量为0.001重量%~5重量%,则可以形成充分良好的被膜。因此,可以充分抑制电解液的分解反应,因此能够得到更高的效果。

[0118] 另外,如果电解液包含不饱和环状碳酸酯、氟化环状碳酸酯以及氰化环状碳酸酯中的任意一种或两种以上时,则可以进一步抑制电解液的分解反应,因此能够得到更高的效果。

[0119] 另外,如果电解液包含磺酸酯、硫酸酯、亚硫酸酯、二羧酸酐、二磺酸酐、磺羧酸酐以及磺基苯甲酸酰亚胺中的任意一种或两种以上,则可以进一步抑制电解液的分解反应,因此能够得到更高的效果。

[0120] <2. 二次电池>

[0121] 接着,关于使用了上述的电解液的本技术的一个实施方式的二次电池进行说明。

[0122] 在此说明的二次电池是利用电极反应物质的嵌入脱嵌来得到电池容量的二次电池,具备正极、负极以及电解液。

[0123] 负极的充电容量优选大于正极的放电容量。即,优选负极的每单位面积的电化学容量大于正极的每单位面积的电化学容量。这是为了防止在充电过程中电极反应物质在负极的表面析出。

[0124] 电极反应物质的种类没有特别限定,具体而言,是碱金属以及碱土类金属等轻金属。碱金属是锂、钠以及钾等,并且碱土类金属是铍、镁以及钙等。

[0125] 在下文中,以电极反应物质是锂的情况为例。利用锂的嵌入脱嵌来得到电池容量的二次电池是所谓的锂离子二次电池。在该锂离子二次电池中,锂以离子状态被嵌入脱嵌。

[0126] <2-1.结构>

[0127] 图1示出了二次电池的截面结构,并且图2示出了图1所示的电池元件20的截面结构。

[0128] 如图1以及图2所示,该二次电池主要具备电池罐11、一对绝缘板12、13、电池元件20、正极引线25和负极引线26。在此说明的二次电池是在圆筒状的电池罐11的内部收纳有电池元件20的圆筒型的二次电池。

[0129] [电池罐]

[0130] 如图1所示,电池罐11是收纳电池元件20等的收纳部件。由于该电池罐11具有开放的一个端部以及封闭的另一个端部,因此具有中空的结构。另外,电池罐11包含铁、铝、铁合金以及铝合金等金属材料中的任意一种或两种以上。需要说明的是,在电池罐11的表面也可以镀敷有镍等金属材料。

[0131] 电池盖14、安全阀机构15以及热敏电阻元件(PTC元件)16经由垫圈17铆接到电池罐11的开放的一个端部。由此,电池罐11由电池盖14密闭。在此,电池盖14包含与电池罐11的形成材料相同的材料。安全阀机构15以及PTC元件16分别设置在电池盖14的内侧,该安全阀机构15经由PTC元件16与电池盖14电连接。垫圈17包含绝缘性材料,在该垫圈17的表面可以涂布有沥青等。

[0132] 在该安全阀机构15中,当电池罐11的内压由于内部短路以及外部加热等而达到一定水平以上时,盘状板15A翻转,从而切断电池盖14与电池元件20的电连接。为了防止由大电流引起的异常发热,PTC元件16的电阻随着温度的上升而增加。

[0133] [绝缘板]

[0134] 如图1所示,绝缘板12、13以隔着电池元件20相互对置的方式配置。由此,电池元件20被绝缘板12、13夹持。

[0135] [电池元件]

[0136] 如图1以及图2所示,电池元件20是包含正极21、负极22、隔膜23和电解液(未图示)的发电元件。

[0137] 该电池元件20是所谓的卷绕电极体。即,正极21以及负极22隔着隔膜23相互层叠,并且隔着该隔膜23相互对置地卷绕。中心销24插入到设置在电池元件20的卷绕中心处的空间20S中。另外,也可以省略中心销24。

[0138] (正极)

[0139] 如图2所示,正极21包括正极集电体21A以及正极活性物质层21B。

[0140] 正极集电体21A具有设置有正极活性物质层21B的一对面。该正极集电体21A包含金属材料等导电性材料,该导电性材料的具体例子是铝等。

[0141] 正极活性物质层21B包含嵌入脱嵌锂的正极活性物质中的任意一种或两种以上。另外,正极活性物质层21B也可以进一步包含正极粘结剂以及正极导电剂等其他材料中的任意一种或两种以上。正极活性物质层21B的形成方法没有特别限定,具体而言,是涂布法等。

[0142] 在此,正极活性物质层21B设置在正极集电体21A的两面上,因此正极21包括2个正极活性物质层21B。另外,也可以是,正极活性物质层21B在正极21与负极22对置的一侧仅设置在正极集电体21A的单面上,因此正极21仅包括1个正极活性物质层21B。

[0143] 正极活性物质的种类没有特别限定,具体而言,是含锂化合物等。该含锂化合物是与锂一起含有一种或两种以上过渡金属元素作为构成元素的化合物,也可以进一步含有一种或两种以上其他元素作为构成元素。其他元素的种类只要是锂以及过渡金属元素各自以外的元素即可,没有特别限定,具体而言,是属于长周期型周期表中的2族~15族的元素。含锂化合物的种类没有特别限定,具体而言,是氧化物、磷酸化合物、硅酸化合物以及硼酸化合物等。

[0144] 氧化物的具体例子是 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 以及 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等。磷酸化合物的具体例子是 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ 以及 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 等。

[0145] 正极粘结剂包含合成橡胶以及高分子化合物等材料中的任意一种或两种以上。合成橡胶的具体例子是丁苯系橡胶、氟系橡胶以及三元乙丙橡胶等。高分子化合物的具体例子是聚偏氟乙烯、聚酰亚胺以及羧甲基纤维素等。

[0146] 正极导电剂包含碳材料、金属材料以及导电性高分子化合物等导电性材料中的任意一种或两种以上,该碳材料的具体例子是石墨、炭黑、乙炔黑以及科琴黑等。

[0147] (负极)

[0148] 如图2所示,负极22包括负极集电体22A以及负极活性物质层22B。

[0149] 负极集电体22A具有设置有负极活性物质层22B的一对面。该负极集电体22A包含金属材料等导电性材料,该导电性材料的具体例子是铜等。

[0150] 负极活性物质层22B包含嵌入脱嵌锂的负极活性物质中的任意一种或两种以上。另外,负极活性物质层22B也可以进一步包含负极粘结剂以及负极导电剂等其他材料中的任意一种或两种以上。负极活性物质层22B的形成方法没有特别限定,具体而言,是涂布法、气相法、液相法、热喷涂法以及烧成法(烧结法)等中的任意一种或两种以上。

[0151] 在此,由于负极活性物质层22B设置在负极集电体22A的两面上,因此负极22包括2个负极活性物质层22B。另外,也可以是,负极活性物质层22B在负极22与正极21对置的一侧仅设置在负极集电体22A的单面上,因此负极22仅包括1个负极活性物质层22B。

[0152] 负极活性物质的种类没有特别限定,具体而言,是碳材料以及金属系材料等。这是因为可以得到高能量密度。

[0153] 碳材料的具体例子是易石墨化碳、难石墨化碳以及石墨(天然石墨以及人造石墨)等。

[0154] 金属系材料是含有能够与锂形成合金的金属元素以及半金属元素中的任意一种或两种以上作为构成元素的材料,该金属元素以及半金属元素的具体例子是硅以及锡等。该金属系材料可以是单体,也可以是合金,也可以是化合物,也可以是它们的两种以上的混合物,也可以是含有它们的两种以上的相的材料。金属系材料的具体例子是 $\text{TiSi}_2$ 以及 $\text{SiO}_x$ ( $0 < x \leq 2$ ,或者 $0.2 < x < 1.4$ )等。

[0155] 在此说明的“单体”仅是指一般的单体,因此也可以含有微量的杂质。即,单体的纯度不一定限于100%。另外,在此说明的“合金”不仅包括含有两种以上的金属元素作为构成元素的材料,还包括含有1种或两种以上的金属元素和1种或两种以上的半金属元素作为构成元素的材料。另外,“合金”也可以含有1种或两种以上的非金属元素作为构成元素。

[0156] 其中,负极材料优选含有金属系材料,更优选含有含硅材料。这是因为可以得到足够高的能量密度,并且利用噻唑型化合物可以充分抑制电解液的分解反应。该含硅材料是

含有硅作为构成元素的材料。如上所述,含硅材料可以是硅的单质,也可以是硅的合金,也可以是硅的化合物,也可以是它们的两种以上的混合物,也可以是含有它们的两种以上的相的材料。

[0157] 硅的合金含有锡、镍、铜、铁、钴、锰、锌、镉、银、钛、锆、铋、铟以及铬等金属元素中的任意一种或两种以上作为硅以外的构成元素。硅的化合物含有碳以及氧等非金属元素中的任意一种或两种以上作为硅以外的构成元素。另外,硅的化合物可以进一步含有关于硅的合金说明的一系列金属元素中的任意一种或两种以上作为硅以外的构成元素。

[0158] 硅的合金的具体例子除了上述的 $TiSi_2$ 以外,是 $SiB_4$ 、 $SiB_6$ 、 $Mg_2Si$ 、 $Ni_2Si$ 、 $MoSi_2$ 、 $CoSi_2$ 、 $NiSi_2$ 、 $CaSi_2$ 、 $CrSi_2$ 、 $Cu_5Si$ 、 $FeSi_2$ 、 $MnSi_2$ 、 $NbSi_2$ 、 $TaSi_2$ 、 $VSi_2$ 、 $WSi_2$ 、 $ZnSi_2$ 以及 $SiC$ 等。另外,硅的合金的组成(硅与金属元素的混合比)能够任意地变更。

[0159] 硅化合物的具体例子除了上述的 $SiO_x$ 以外,是 $Si_3N_4$ 、 $Si_2N_2O$ 以及 $LiSiO$ 等。

[0160] 特别是,负极活性物质优选包含碳材料以及含硅材料双方。这是因为,在充放电时,可以在保证电池容量的同时,防止负极活性物质层22B的破损以及脱落等。

[0161] 详细而言,作为金属系材料的含硅材料具有理论容量高的优点,但具有在充放电时容易剧烈膨胀收缩的风险点。另一方面,碳材料具有理论容量低的风险点,但具有充放电时难以膨胀收缩的优点。因此,通过并用碳材料和含硅材料,可以在得到高理论容量的同时抑制在充放电时负极活性物质层22B的膨胀收缩。由此,如上所述,可以在保证电池容量的同时,防止负极活性物质层22B的破损以及脱落等。

[0162] 关于负极粘结剂的详细情况与关于正极粘结剂的详细情况相同,并且关于负极导电剂的详细情况与关于正极导电剂的详细情况相同。

[0163] (隔膜)

[0164] 如图2所示,隔膜23是介于正极21与负极22之间的绝缘性的多孔质膜,在防止该正极21与负极22的接触(短路)的同时使锂离子通过。该隔膜23包含聚乙烯等高分子化合物。

[0165] (电解液)

[0166] 电解液浸渍在正极21、负极22以及隔膜23的每一个中,具有上述的结构。即,电解液包含噻唑型化合物。

[0167] [正极引线以及负极引线]

[0168] 如图1以及图2所示,正极引线25与正极21的正极集电体21A连接,包含铝等导电性材料。该正极引线25经由安全阀机构15与电池盖14电连接。

[0169] 如图1以及图2所示,负极引线26与负极22的负极集电体22A连接,包含镍等导电性材料。该负极引线26与电池罐11电连接。

[0170] <2-2. 动作>

[0171] 二次电池在充放电时如下动作。

[0172] 在充电时,在电池元件20中,锂从正极21脱嵌,并且该锂经由电解液嵌入到负极22中。另一方面,在放电时,在电池元件20中,锂从负极22脱嵌,并且该锂经由电解液嵌入到正极21中。在这些充电时以及放电时,锂以离子状态被嵌入以及脱嵌。

[0173] <2-3. 制造方法>

[0174] 在制造二次电池的情况下,通过以下说明的一例的步骤,制作正极21以及负极22,并且使用该正极21、负极22以及电解液组装二次电池,然后进行该组装后的二次电池的稳

定化处理。需要说明的是,制备电解液的步骤如上所述。

[0175] [正极的制作]

[0176] 首先,通过将正极活性物质、正极粘结剂以及正极导电剂相互混合,制成正极合剂,接下来,通过将正极合剂投入到溶剂中,由此制备糊剂状的正极合剂浆料。该溶剂可以是水性溶剂,也可以是有机溶剂。接下来,在正极集电体21A的两面上涂布正极合剂浆料,由此形成正极活性物质层21B。最后,可以使用辊压机等对正极活性物质层21B进行压缩成型。在该情况下,可以对正极活性物质层21B进行加热,也可以重复多次压缩成型。由此,在正极集电体21A的两面上形成正极活性物质层21B,从而制作正极21。

[0177] [负极的制作]

[0178] 通过与上述的正极21的制作步骤相同的步骤,形成负极22。具体而言,首先,将负极活性物质、负极粘结剂以及负极导电剂相互混合而成的混合物(负极合剂)投入到溶剂中,由此制备糊剂状的负极合剂浆料。接下来,在负极集电体22A的两面上涂布负极合剂浆料,由此形成负极活性物质层22B。最后,可以对负极活性物质层22B进行压缩成型。由此,在负极集电体22A的两面上形成负极活性物质层22B,从而制作负极22。

[0179] [二次电池的组装]

[0180] 首先,使用焊接法等接合法使正极引线25连接至正极21的正极集电体21A,并且使用焊接法等接合法使负极引线26连接至负极22的负极集电体22A。接下来,使正极21以及负极22隔着隔膜23相互层叠,然后使该正极21、负极22以及隔膜23卷绕,由此制作具有空间20S的卷绕体(未图示)。该卷绕体除了正极21、负极22以及隔膜23的每一个中均未浸渍有电解液以外,具有与电池元件20的结构相同的结构。接下来,将中心销24插入到卷绕体的空间20S中。

[0181] 接下来,在卷绕体被绝缘板12、13夹持的状态下,将卷绕体以及绝缘板12、13收纳在电池罐11的内部。在该情况下,使用焊接法等接合法使正极引线25与安全阀机构15连接,并且使用焊接法等接合法使负极引线26与电池罐11连接。接下来,将电解液注入到电池罐11的内部,由此使该电解液浸渍在卷绕体中。由此,电解液浸渍到正极21、负极22以及隔膜23的每一个中,从而制作电池元件20。

[0182] 最后,将电池盖14、安全阀机构15以及PTC元件16收纳在电池罐11的内部,然后经由垫圈17铆接电池罐11。由此,电池盖14、安全阀机构15以及PTC元件16固定至电池罐11,并且电池元件20封入该电池罐11的内部,从而组装二次电池。

[0183] [二次电池的稳定化]

[0184] 使组装后的二次电池充放电。环境温度、充放电次数(循环数)以及充放电条件等各种条件能够任意地设定。由此,在正极21以及负极22的每一个的表面上形成覆膜,因此电池元件20的状态电化学稳定化。因此,完成二次电池。

[0185] <2-4.作用以及效果>

[0186] 根据该二次电池,电解液具有上述的结构。在该情况下,由于上述的理由,即使反复充放电,也可以抑制电解液在负极22的表面的分解反应,因此可以抑制放电容量的减少。因此,能够得到优异的电池特性。

[0187] 特别是,如果负极22包含含硅材料作为负极活性物质,可以得到足够高的能量密度,并且利用噻唑型化合物可以充分抑制电解液的分解反应,因此能够得到更高的效果。

[0188] 另外,如果二次电池是锂离子二次电池,则可以利用锂的嵌入脱嵌来稳定地得到充分的电池容量,因此能够得到更高的效果。

[0189] 关于该二次电池的其他作用以及效果与关于上述的电解液的其他作用以及效果相同。

[0190] <3. 变形例>

[0191] 如以下说明的那样,上述的二次电池的结构能够适当变更。另外,以下说明的一系列的变形例中的任意两种以上也可以相互组合。

[0192] [变形例1]

[0193] 关于二次电池的电池结构是圆筒型的情况进行了说明。然而,虽然在此没有具体图示,但电池结构的种类没有特别限定,因此也可以是层压膜型、方型、硬币型以及纽扣型等。

[0194] [变形例2]

[0195] 使用了作为多孔质膜的隔膜23。然而,虽然在此没有具体图示,但也可以使用包括高分子化合物层的层叠型的隔膜。

[0196] 具体而言,层叠型的隔膜包括具有一对面对的多孔质膜和设置在该多孔质膜的单面或两面上的高分子化合物层。这是因为隔膜对于正极21以及负极22的每一个的密合性提高,因此电池元件20的位置偏移(卷绕偏移)被抑制。由此,即使发生电解液的分解反应等,也可以抑制二次电池的膨胀。高分子化合物层包含聚偏氟乙烯等高分子化合物。这是因为聚偏氟乙烯等高分子化合物的物理强度优异并且电化学稳定。

[0197] 需要说明的是,也可以是,多孔质膜以及高分子化合物层中的一方或双方包含多个绝缘性粒子中的任意一种或两种以上。这是因为,在二次电池发热时,多个绝缘性粒子促进散热,因此该二次电池的安全性(耐热性)提高。多个绝缘性粒子包含无机材料以及树脂材料中的一方或双方。无机材料的具体例子是氧化铝、氮化铝、勃姆石、氧化硅、氧化钛、氧化镁以及氧化锆等。树脂材料的具体例子是丙烯酸树脂及苯乙烯树脂等。

[0198] 在制作层叠型的隔膜的情况下,在制备了包含高分子化合物以及溶剂等的前体溶液之后,在多孔质膜的单面或两面上涂布前体溶液。在该情况下,根据需要,也可以在前体溶液中添加多个绝缘性粒子。

[0199] 即使在使用了该层叠型的隔膜的情况下,锂也能够能够在正极21与负极22之间移动,因此能够得到相同的效果。在该情况下,特别是如上所述,二次电池的安全性提高,因此能够得到更高的效果。

[0200] [变形例3]

[0201] 使用了作为液状的电解质的电解液。然而,虽然在此没有具体图示,但也可以使用作为凝胶状的电解质的电解质层。

[0202] 在使用了电解质层的电池元件20中,正极21以及负极22隔着隔膜23以及电解质层相互层叠,并且该正极21、负极22、隔膜23以及电解质层被卷绕。该电解质层介于正极21与隔膜23之间,并且介于负极22与隔膜23之间。

[0203] 具体而言,电解质层包含电解液以及高分子化合物,该电解液由高分子化合物保持。这是因为可以防止电解液的漏液。电解液的结构如上所述。高分子化合物包含聚偏氟乙烯等。在形成电解质层的情况下,制备了包含电解液、高分子化合物以及溶剂等的前体溶

液,然后在正极21以及负极22的每一个的单面或两面上涂布前体溶液。

[0204] 即使在使用了该电解质层的情况下,锂也能够经由电解质层在正极21与负极22之间移动,因此能够得到相同的效果。在该情况下,特别是,如上所述,由于可以防止电解液的漏液,因此能够得到更高的效果。

[0205] <3. 二次电池的用途>

[0206] 二次电池的用途(应用例)没有特别限定。在电子设备以及机动车辆等中,用作电源的二次电池可以是主电源,也可以是辅助电源。主电源是指优先使用的电源,与有无其他电源无关。辅助电源可以是代替主电源而使用的电源,也可以是从主电源切换的电源。

[0207] 二次电池的用途的具体例子如下所述。摄像机、数码静态相机、移动电话、笔记本电脑、立体声耳机、便携式收音机以及便携式信息终端等电子设备。备用电源以及存储卡等存储用装置。电钻以及电锯等电动工具。搭载于电子设备等的电池包。起搏器以及助听器等医用电子设备。电动汽车(包括混合动力汽车。)等机动车辆。防备紧急情况等而预先蓄积电力的家用或产业用的电池系统等电力存储系统。在这些用途中,可以使用1个二次电池,也可以使用多个二次电池。

[0208] 电池包可以使用单电池,也可以使用电池组。机动车辆是使用二次电池作为驱动用电源而工作(行驶)的车辆,也可以是同时具备该二次电池以外的其他驱动源的混合动力汽车。在家用的电力存储系统中,利用蓄积在作为电力存储源的二次电池中的电力,能够使用家用的电气产品等。

[0209] 在此,关于二次电池的应用例的一例具体地进行说明。以下说明的应用例的结构仅是一例,因此能够适当变更。

[0210] 图3示出了电池包的模块结构。在此说明的电池包是使用了1个二次电池的电池包(所谓的软包),搭载于以智能手机为代表的电子设备等。

[0211] 如图3所示,该电池包具备电源51和电路基板52。该电路基板52与电源51连接,并且包括正极端子53、负极端子54以及温度检测端子55。

[0212] 电源51包括1个二次电池。在该二次电池中,正极引线 with 正极端子53连接,并且负极引线 with 负极端子54连接。该电源51能够经由正极端子53以及负极端子54与外部连接,因此能够充放电。电路基板52包括控制部56、开关57、PTC元件58和温度检测部59。另外,PTC元件58也可以省略。

[0213] 控制部56包括中央运算处理装置(CPU)以及存储器等,控制电池包整体的动作。该控制部56根据需要进行电源51的使用状态的检测以及控制。

[0214] 需要说明的是,当电源51(二次电池)的电压达到过充电检测电压或过放电检测电压时,控制部56通过切断开关57来使充电电流不流过电源51的电流路径。过充电检测电压没有特别限定,具体而言是 $4.20V \pm 0.05V$ ,并且过放电检测电压没有特别限定,具体而言是 $2.40V \pm 0.1V$ 。

[0215] 开关57包括充电控制开关、放电控制开关、充电用二极管以及放电用二极管等,根据控制部56的指示来切换电源51与外部设备的连接的有无。该开关57包括使用了金属氧化物半导体的场效应晶体管(MOSFET)等,充放电电流基于开关57的导通电阻来检测。

[0216] 温度检测部59包括热敏电阻等温度检测元件。该温度检测部59使用温度检测端子55来测定电源51的温度,并且将该温度的测定结果输出到控制部56。通过温度检测部59测

定的温度的测定结果用于在异常发热时控制部56进行充放电控制的情况,以及在计算剩余容量时控制部56进行修正处理的情况等。

[0217] 实施例

[0218] 关于本技术的实施例进行说明。

[0219] <实施例1~25以及比较例1、2>

[0220] 如以下说明的那样,在制造二次电池之后,评价了该二次电池的电池特性。

[0221] [二次电池的制造]

[0222] 通过以下说明的步骤,制造了图1以及图2所示的圆筒型的锂离子二次电池。

[0223] (正极的制作)

[0224] 首先,使94质量份的作为正极活性物质(含锂化合物(氧化物)的钴酸锂( $\text{LiCoO}_2$ ))、3质量份的正极粘结剂(聚偏氟乙烯)、3质量份的正极导电剂(乙炔黑)相互混合,制成正极合剂。接下来,将正极合剂投入到溶剂(作为有机溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮)中,然后搅拌该溶剂,由此制备了糊剂状的正极合剂浆料。接下来,使用涂布装置将正极合剂浆料涂布在正极集电体21A(厚度=12 $\mu\text{m}$ 的带状铝箔)的两面上,然后使该正极合剂浆料干燥,由此形成了正极活性物质层21B。最后,使用辊压机对正极活性物质层21B进行了压缩成型。由此,制作了正极21。

[0225] (负极的制作)

[0226] 在此,制作了两种负极22。

[0227] 在制作第一种负极22的情况下,首先,使93质量份的负极活性物质(63质量份的作为碳材料的人造石墨以及30质量份的作为金属系材料(含硅材料)的氧化硅)、7质量份的负极粘结剂(聚偏氟乙烯)相互混合,由此形成负极合剂。接下来,将负极合剂投入到溶剂(作为有机溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮)中,然后搅拌该溶剂,由此制备了糊剂状的负极合剂浆料。接下来,使用涂布装置将负极合剂浆料涂布在负极集电体22A(厚度=15 $\mu\text{m}$ 的带状铜箔)的两面上,然后使该负极合剂浆料干燥,由此形成了负极活性物质层22B。最后,使用辊压机对负极活性物质层22B进行了压缩成型。由此,制作了负极22。

[0228] 在制作第二种负极22的情况下,为了得到负极合剂,使93质量份的负极活性物质(作为碳材料的人造石墨)和7质量份的负极粘结剂(聚偏氟乙烯)相互混合,除此以外,使用了与第一种负极22的制作步骤相同的步骤。

[0229] (电解液的制备)

[0230] 准备了溶剂(作为环状碳酸酯的碳酸亚乙酯以及作为链状碳酸酯的碳酸二甲酯)。溶剂的混合比(重量比)为碳酸亚乙酯:碳酸二甲酯=20:80。接下来,在溶剂中添加了电解质盐(作为锂盐的 $\text{LiPF}_6$ ),然后搅拌了该溶剂。电解质盐的含量相对于溶剂为1.2mol/kg。最后,在添加了电解质盐的溶剂中添加了噁唑型化合物,然后搅拌了该溶剂。噁唑型化合物的分类以及种类如表1以及表2所示。由此,制备了电解液。

[0231] 需要说明的是,为了进行比较,除了不使用噁唑型化合物以外,通过相同的步骤制备了电解液。

[0232] 表1以及表2所示的“分类”的含义如下所述。“第一”表示使用了第一噁唑型化合物,“第二”表示使用了第二噁唑型化合物。

[0233] (二次电池的组装)

[0234] 首先,将正极引线25(铝箔)焊接至正极21的正极集电体21A,并且将负极引线26(铜箔)焊接至负极22的负极集电体22A。

[0235] 接下来,将正极21以及负极22经由隔膜23(厚度=15 $\mu\text{m}$ 的微孔聚乙烯膜)相互层叠,然后将该正极21、负极22以及隔膜23卷绕,由此制作了具有空间20S的卷绕体。接下来,将中心销24插入到卷绕体的空间20S中。

[0236] 接下来,将绝缘板12、13与卷绕体一起收纳在电池罐11的内部。在该情况下,将正极引线25焊接至安全阀机构15,并且将负极引线26焊接至电池罐11。接下来,将电解液注入到电池罐11的内部。由此,电解液浸渍到卷绕体中,从而制作了电池元件20。

[0237] 最后,将电池盖14、安全阀机构15以及PTC元件16收纳在电池罐11的内部,然后经由垫圈17铆接电池罐11。由此,电池罐11被密封,从而组装了二次电池。

[0238] (二次电池的稳定化)

[0239] 在常温环境中(温度=23 $^{\circ}\text{C}$ )使二次电池充放电1个循环。在充电时,以0.1C的电流进行恒流充电直至电压达到4.2V,然后以该4.2V的电压进行恒压充电直至电流达到0.05C。在放电时,以0.1C的电流进行恒流放电直至电压达到3.0V。0.1C是指将电池容量(理论容量)在10小时内完全放电的电流值,并且0.05C是指将该电池容量在20小时内完全放电的电流值。

[0240] 由此,由于在正极21以及负极22各自的表面上形成了覆膜,因此电池元件20的状态电化学稳定化。从而,完成了二次电池。

[0241] 需要说明的是,二次电池完成后,使用ICP发射光谱分析法,测定了电解液中的噻唑型化合物的含量(重量%),结果如表1以及表2所示。

[0242] [电池特性的评价]

[0243] 通过以下说明的步骤,作为电池特性评价了循环特性,得到表1以及表2所示的结果。

[0244] 首先,在高温环境中(温度=50 $^{\circ}\text{C}$ )使二次电池充电,然后在相同环境中将充电状态的二次电池静置(静置时间=5小时)。在充电时,以1C的电流进行恒流充电直至电压达到4.2V,然后以该4.2V的电压进行恒压充电至电流达到0.05C。1C是指将电池容量在1小时内完全放电的电流值。

[0245] 接下来,通过在相同环境中使二次电池放电,测定了放电容量(第1个循环的放电容量)。在放电时,以3C的电流进行恒流放电直至电压达到3.0V。3C是将电池容量在1/3小时内完全放电的电流值。

[0246] 接下来,在相同环境中使二次电池反复充放电直到循环数达到100个循环,由此测定了放电容量(第100个循环的放电容量)。第2个循环以后的充放电条件与第1个循环的充放电条件相同。

[0247] 最后,基于容量维持率(%)=(第100个循环的放电容量/第1个循环的放电容量) $\times$ 100这一计算公式,计算出作为用于评价循环特性的指标的容量维持率。

[0248] [表1]

	负极活性物质		噻唑型化合物		容量维持率 (%)
	种类	分类	种类	含量 (重量%)	
[0249] 实施例 1	人造石墨 +氧化硅	第 1	式 (1-1)	0.001	67
实施例 2				0.01	68
实施例 3				0.5	68
实施例 4				1	68
实施例 5				3	66
实施例 6				5	65
实施例 7				6	60
实施例 8			式 (1-5)	1	65
实施例 9			式 (1-7)	1	65
实施例 10			式 (1-8)	1	66
实施例 11			式 (1-9)	1	64
实施例 12			式 (1-11)	1	62
实施例 13			式 (1-13)	1	62
实施例 14			式 (1-15)	1	64
实施例 15			式 (1-16)	1	67
实施例 16			式 (1-19)	1	67
实施例 17			式 (1-20)	1	66
实施例 18			式 (1-21)	1	64

[0250] [表2]

	负极活性物质		噻唑型化合物		容量维持率 (%)
	种类	分类	种类	含量 (重量%)	
[0251] 实施例 19	人造石墨 +氧化硅	第 2	式 (2-1)	1	68
实施例 20			式 (2-2)	1	67
实施例 21			式 (2-8)	1	63
实施例 22			式 (2-11)	1	64
实施例 23			式 (2-12)	1	65
实施例 24			式 (2-14)	1	65
实施例 25	人造石墨	第 1	式 (1-1)	1	77
比较例 1	人造石墨 +氧化硅	—	—	—	41
比较例 2	人造石墨	—	—	—	61

[0252] [考察]

[0253] 如表1以及表2所示,容量维持率根据电解液的结构而变动。

[0254] 具体而言,与电解液不包含噻唑型化合物的情况(比较例1、2)相比,在电解液包含

噻唑型化合物的情况(实施例1~25)下,容量维持率增加。

[0255] 特别是,在电解液包含噻唑型化合物的情况下,得到了以下说明的倾向。

[0256] 第一,不依赖于噻唑型化合物的种类(第一噻唑型化合物以及第二噻唑型化合物),得到高的容量维持率。

[0257] 第二,如果电解液中的噻唑型化合物的含量为0.001重量%~5重量%,则容量维持率进一步增加。

[0258] 第三,在负极活性物质包含含硅材料的情况下,与负极活性物质不包含含硅材料的情况(负极活性物质包含碳材料的情况)相比,容量维持率的增加比例增加。具体而言,在负极活性物质不包含含硅材料的情况下,容量维持率的增加率约为26%,与此相对,在负极活性物质包含含硅材料的情况下,容量维持率的增加率约为66%。

[0259] <实施例26~31>

[0260] 除了如表3所示,使电解液包含添加剂(不饱和环状碳酸酯、氟化环状碳酸酯或氰化环状碳酸酯)以外,通过与实施例4相同的步骤制作了二次电池,然后评价了电池特性。添加剂的分类、种类以及含量(重量%)如表3所示。

[0261] 具体而言,作为不饱和环状碳酸酯,使用了碳酸亚乙烯酯(VC)。作为氟化环状碳酸酯,使用了氟代碳酸亚乙酯(FEC)。作为氰化环状碳酸酯,使用了氰基碳酸亚乙酯(CEC)。

[0262] [表3]

	负极活性物质	噻唑型化合物			添加剂			容量维持率(%)
	种类	分类	种类	含量(重量%)	分类	种类	含量(重量%)	
[0263] 实施例 26	人造石墨+氧化硅	第 1	式 (1-1)	1	不饱和环状碳酸酯	VC	1	76
实施例 27							5	77
实施例 28					卤化环状碳酸酯	FEC	1	77
实施例 29							5	79
实施例 30					氟化环状碳酸酯	CEC	1	78
实施例 31							5	79

[0264] 如表3所示,在电解液包含添加剂(不饱和环状碳酸酯、氟化环状碳酸酯或氰化环状碳酸酯)的情况下(实施例26~31),与电解液不包含添加剂的情况(实施例4)相比,容量维持率进一步增加。

[0265] <实施例32~51>

[0266] 如表4以及表5所示,除了使电解液包含添加剂(磺酸酯、硫酸酯、亚硫酸酯、二羧酸酐、二磺酸酐、磺酸羧酸酐或磺基苯甲酸酐亚胺)以外,通过与实施例4相同的步骤制作了二次电池,然后评价了电池特性。添加剂的分类、种类以及含量(重量%)如表4以及表5所示。

[0267] 具体而言,作为磺酸酯,使用了1,3-丙烷磺内酯(PS)、1-丙烯-1,3-磺内酯(PRS)、1,4-丁烷磺内酯(BS1)、2,4-丁烷磺内酯(BS2)以及甲磺酸炔丙酯(MSP)。

[0268] 作为硫酸酯,使用了1,3,2-二噻唑噻吩2,2-二氧化物(OT0)、1,3,2-二氧硫杂环己烷2,2-二氧化物(OTA)以及4-甲基磺酰氧基甲基-2,2-二氧代-1,3,2-二噻唑噻吩(SOT0)。

[0269] 作为亚硫酸酯,使用了1,3,2-二噻唑噻吩2-氧化物(DT0)以及4-甲基-1,3,2-二噻唑噻吩2-氧化物(MDT0)。

[0270] 作为二羧酸酐,使用了1,4-二噁烷-2,6-二酮(DOD)、琥珀酸酐(SA)以及戊二酸酐(GA)。

[0271] 作为二磺酸酐,使用了1,2-乙烷二磺酸酐(ESA)、1,3-丙烷二磺酸酐(PSA)以及六氟1,3-丙烷二磺酸酐(FPSA)。

[0272] 作为磺酸羧酸酐,使用了2-磺基苯甲酸酐(SBA)以及2,2-二氧化代噁唑嗪吩-5-酮(DOTO)。

[0273] 作为磺基苯甲酸酰亚胺,使用了邻磺基苯二甲酰亚胺(SBI)以及N-甲基糖精(NMS)。

[0274] [表4]

	负极活性物质	噻唑型化合物			添加剂			容量维持率(%)
	种类	分类	种类	含量(重量%)	分类	种类	含量(重量%)	
[0275] 实施例 32	人造石墨+氧化硅	第 1	式 (1-1)	1	磺酸酯	PS	1	77
实施例 33						PRS	1	74
实施例 34						BS1	1	74
实施例 35						BS2	1	73
实施例 36						MSP	1	79
实施例 37					硫酸酯	OTO	1	75
实施例 38						OTA	1	74
实施例 39						SOTO	1	75
实施例 40					亚硫酸酯	DTO	1	77
实施例 41						MDTO	1	76
实施例 42					二羧酸酐	DOD	1	73
实施例 43						SA	1	74
实施例 44						GA	1	75

[0276] [表5]

	负极活性物质	噻唑型化合物			添加剂			容量维持率(%)
	种类	分类	种类	含量(重量%)	分类	种类	含量(重量%)	
[0277] 实施例 45	人造石墨+氧化硅	第 1	式 (1-1)	1	二磺酸酐	ESA	1	78
实施例 46						PSA	1	80
实施例 47						FPSA	1	75
实施例 48					磺酸羧酸酐	SBA	1	75
实施例 49						DOTO	1	76
实施例 50					磺基苯甲酸酰亚胺	SBI	1	74
实施例 51						NMS	1	75

[0278] 如表4以及表5所示,在电解液包含添加剂(磺酸酯、硫酸酯、亚硫酸酯、二羧酸酐、二磺酸酐、磺酸羧酸酐或者磺基苯甲酸酰亚胺)的情况下(实施例32~51),与电解液不包含添加剂的情况(实施例3)相比,容量维持率进一步增加。

[0279] [总结]

[0280] 由表1~表5所示的结果可知,当电解液包含噻唑型化合物时,得到了高的容量维持率。因此,循环特性得到改善,因此在二次电池中得到了优异的电池特性。

[0281] 以上,列举一个实施方式以及实施例关于本技术进行了说明,但该技术的结构并不限定于一个实施方式以及实施例中说明的结构,因此能够进行各种变形。

[0282] 具体而言,关于电池元件的元件结构是卷绕型的情况进行了说明。然而,电池元件

的元件结构没有特别限定,因此可以是层叠型以及反复折叠型等其他元件结构。在层叠型中,正极以及负极隔着隔膜交替地层叠,并且在反复折叠型中,正极以及负极隔着隔膜相互对置地折叠成Z字形。

[0283] 另外,关于电极反应物质是锂的情况进行了说明,但该电极反应物质没有特别限定。具体而言,如上所述,电极反应物质可以是钠以及钾等其他碱金属,也可以是铍、镁以及钙等碱土类金属。此外,电极反应物质也可以是铝等其他轻金属。

[0284] 本说明书中记载的效果仅是示例,因此本技术的效果并不限定于本说明书中记载的效果。因此,关于本技术也可以得到其他效果。

[0285] 需要说明的是,本技术也能够采用以下的结构。

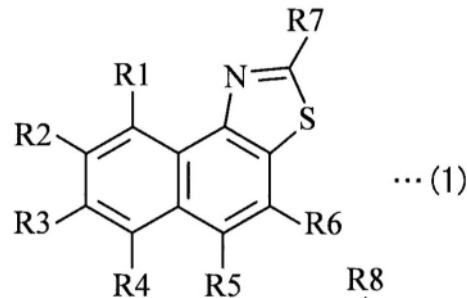
[0286] <1>一种二次电池,其具备:

[0287] 正极;

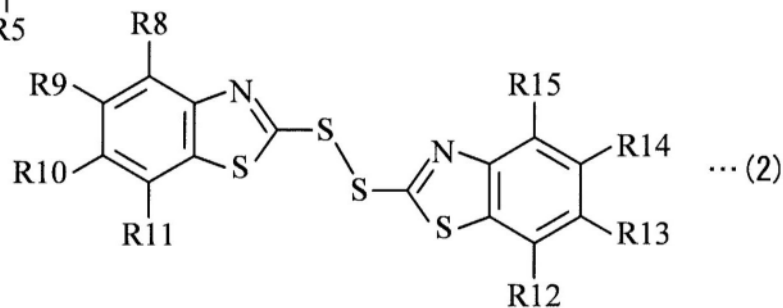
[0288] 负极;以及

[0289] 包含噻唑型化合物的电解液,

[0290] 所述噻唑型化合物包含由式(1)表示的化合物以及由式(2)表示的化合物中的至少一方。



[0291]



[0292] (R1~R15分别是氢、氟、氨基、甲硅烷基烷基、氨基烷基、烷基、环烷基、芳基、烷氧基、烷硫基、氟化烷基、氟化环烷基、氟化芳基、氟化烷氧基、氟化烷硫基以及它们的两种以上相互键合而成的一价键合基团中的任一种。)

[0293] <2>根据<1>所述的二次电池,

[0294] 所述负极包含负极活性物质,

[0295] 所述负极活性物质包含含硅材料。

[0296] <3>根据<1>或<2>所述的二次电池,

[0297] 所述电解液中的所述噻唑型化合物的含量为0.001重量%以上且5重量%以下。

[0298] <4>根据<1>至<3>中任一项所述的二次电池,

[0299] 所述电解液进一步包含不饱和环状碳酸酯、氟化环状碳酸酯以及氟化环状碳酸酯中的至少一种。

[0300] <5>根据<1>至<4>中任一项所述的二次电池,

[0301] 所述电解液进一步包含磺酸酯、硫酸酯、亚硫酸酯、二羧酸酐、二磺酸酐、磺酸羧酸酐以及磺基苯甲酸酰亚胺中的至少一种。

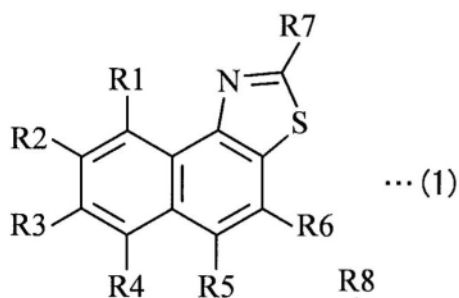
[0302] <6>根据<1>至<5>中任一项所述的二次电池，

[0303] 是一种锂离子二次电池。

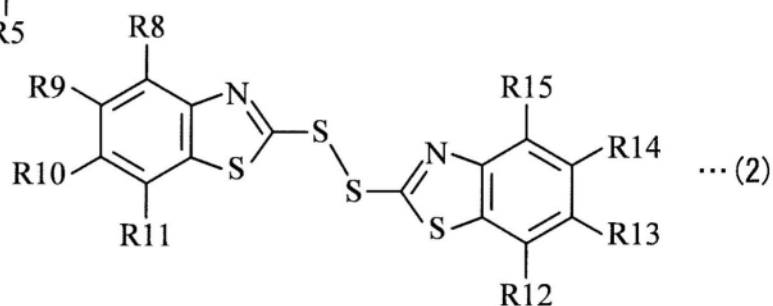
[0304] <7>一种二次电池用电解液，

[0305] 包含噻唑型化合物，

[0306] 所述噻唑型化合物包含由式(1)表示的化合物以及由式(2)表示的化合物中的至少一方。



[0307]



[0308] (R1~R15分别是氢、氟、氨基、甲硅烷基烷基、氨基烷基、烷基、环烷基、芳基、烷氧基、烷硫基、氟化烷基、氟化环烷基、氟化芳基、氟化烷氧基、氟化烷硫基以及它们的两种以上相互键合而成的一价键合基团中的任一种。)

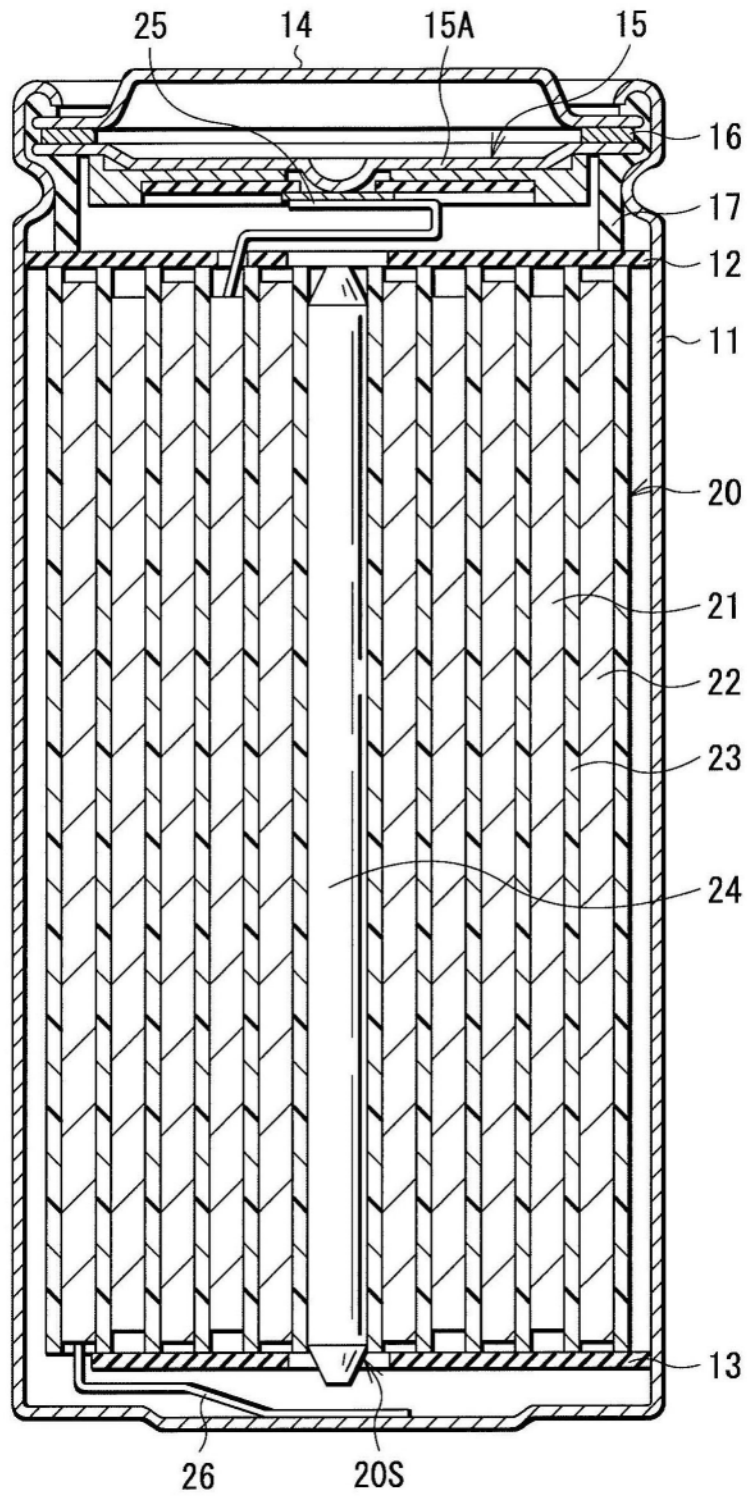


图1

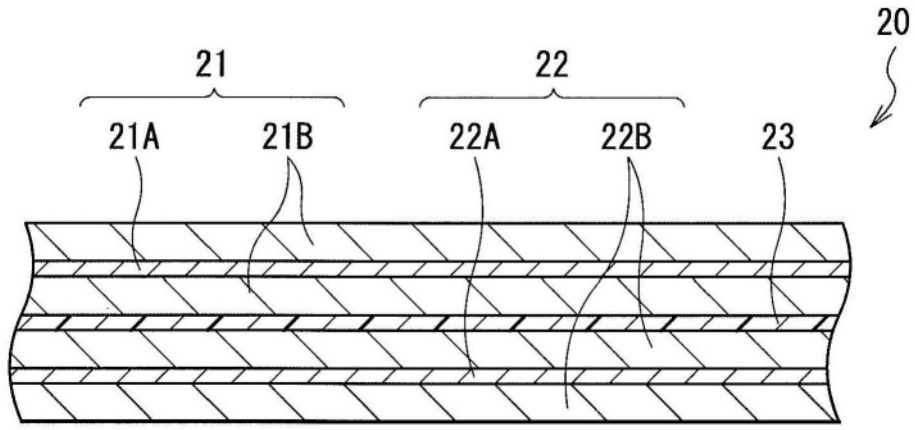


图2

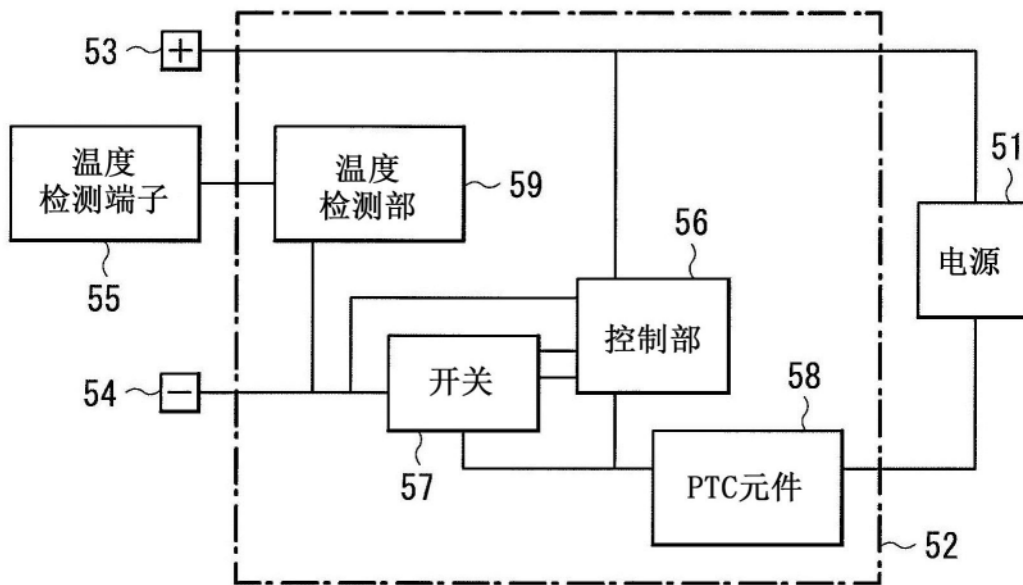


图3