

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 10/40 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780039344.1

[43] 公开日 2009 年 9 月 16 日

[11] 公开号 CN 101536242A

[22] 申请日 2007.10.5

[21] 申请号 200780039344.1

[30] 优先权

[32] 2006.10.23 [33] JP [31] 287335/2006

[86] 国际申请 PCT/JP2007/069602 2007.10.5

[87] 国际公布 WO2008/050599 日 2008.5.2

[85] 进入国家阶段日期 2009.4.22

[71] 申请人 旭化成电子材料株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 石井义行

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

代理人 丁香兰

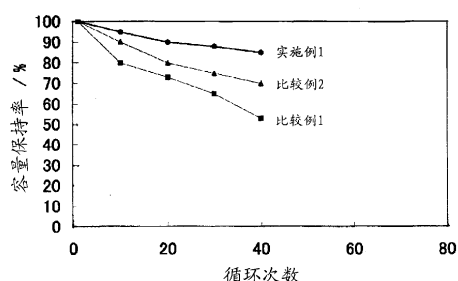
权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 1 页

[54] 发明名称

锂离子二次电池用电解液

[57] 摘要

本发明通过使用一种锂离子二次电池用电解液来提供循环特性良好的锂离子二次电池，本发明还提供能够实现该锂离子二次电池的锂离子二次电池用电解液。所述锂离子二次电池用电解液的特征在于，其含有添加剂组和溶剂，所述添加剂组含有：
(A) 分子内具有 2 个以上聚合性官能团的添加剂、
(B) 分子内具有 1 个聚合性官能团的添加剂，以 (A) 成分/(B) 成分的质量比计，所述 (A) 成分与所述 (B) 成分的混合比为 0.01/99.99 ~ 99/1，所述添加剂组的含有率为 0.0001 质量% ~ 10 质量%。



1. 一种锂离子二次电池用电解液，其特征在于，
其含有添加剂组和溶剂，所述添加剂组含有以下(A)、(B)各成分：
(A)分子内具有 2 个以上聚合性官能团的添加剂，
(B)分子内具有 1 个聚合性官能团的添加剂；
以(A)成分/(B)成分的质量比计，所述(A)成分与所述(B)成分的混合比为 0.01/99.99~99/1；
所述添加剂组的含有率为 0.0001 质量%~10 质量%。
2. 如权利要求 1 所述的锂离子二次电池用电解液，其中，所述(A)成分含有具有非共用电子对的原子。
3. 如权利要求 2 所述的锂离子二次电池用电解液，其中，所述(A)成分具有三嗪环结构和/或其异构体结构。
4. 如权利要求 3 所述的锂离子二次电池用电解液，其中，所述(A)成分为氰尿酸三烯丙酯和/或异氰尿酸三烯丙酯。
5. 如权利要求 1~4 任一项所述的锂离子二次电池用电解液，其中，所述(B)成分为碳酸亚乙烯酯。
6. 一种锂离子二次电池，其具有权利要求 1~5 任一项所述的锂离子二次电池用电解液、正极、负极以及隔板。

锂离子二次电池用电解液

技术领域

本发明涉及锂离子二次电池用电解液及锂离子二次电池。

背景技术

随着近年来电子技术的发展，移动通讯设备和便携式计算机等越来越得到广泛普及。其中，作为这些便携设备的电源，高能量密度的二次电池被认为是有前景的。特别是作为非水电解质二次电池的锂离子二次电池能够期待高电压，因此有助于设备的小型化和轻型化。此外，锂离子二次电池作为近年来环境问题对策中受到关注的混合动力汽车用电池也是有前景的，其开发正在快速进行中。

锂离子二次电池通常具有的构成是：以能够吸收和释放锂离子的活性物质为主体而构成的正极和负极隔着隔板配置。所述正极是通过正极合剂被覆在由铝等形成的正极集电体上而形成的，所述正极合剂是作为正极活性物质的 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等；作为导电剂的炭黑、石墨等；与作为粘结剂的聚偏二氟乙烯、乳剂、橡胶等混合在一起而制成的。所述负极是通过负极合剂被覆在由铜等形成的负极集电体上而形成的，所述负极合剂是作为负极活性物质的焦炭、石墨等与作为粘结剂的聚偏二氟乙烯、乳剂、橡胶等混合在一起而制成的。所述隔板由多孔性聚乙烯、多孔性聚丙烯等形成，其厚度非常薄，从数微米到数百微米。并且，所述正极、负极、隔板都浸渍于电解液中。作为电解液，可以举出：将 LiPF_6 等锂盐溶解于非质子性溶剂(如碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯)、聚合物(如聚氧乙烯)中得到的电解液。

随着充放电的反复进行，这样的锂离子二次电池的容量有降低的倾向。用于移动电话和个人电脑等的锂离子二次电池通常需要 1~2 年更换电池。将表示随着反复进行充放电而引起何种程度的容量降低的特性称

为电池的循环特性，将即使反复进行充放电容量降低也较少的电池称为循环特性良好的电池。特别是对于近年来环境问题对策中受到关注的混合动力汽车用电池，作为汽车的使用环境可以设想成在盛夏的烈日下或干燥的沙漠地带中使用。因此，如何在高温环境下(具体地说是在 60℃ 以上的环境下)保持循环特性成为重要的课题。

为了提高电池的循环特性，人们进行了在电解液中加入添加剂的研究。非专利文献 1(电气化学大会讲演要点集、2005 年、P293)中记载了如下内容：特别是在电解液中添加碳酸亚乙烯酯时，初期充电工序中在负极表面上形成了被膜，该被膜可以对循环特性的劣化起到抑制的作用。

此外，专利文献 1(日本特许 3059832 号公报)中记载了碳酸亚乙烯酯与沸点为 150℃ 以下的溶剂的组合。专利文献 2(日本特许 3332834 号公报)中记载了在将具有特定晶格的碳材料用于负极的电池中添加碳酸亚乙烯酯的方法。

此外，作为提高 60℃ 的保存特性的一种尝试，专利文献 3(日本特开平 7-192757 号公报)中公开了在电解液中添加有从三(2-羟乙基)异氰尿酸酯、氰尿酸三烯丙酯、异氰尿酸三烯丙酯中选出的三聚氰酸(tricarbimide)化合物的非水电解液电池。

非专利文献 1：电气化学大会讲演要点集、2005 年、P293

专利文献 1：日本专利 3059832 号公报

专利文献 2：日本专利 3332834 号公报

专利文献 3：日本特开平 7-192757 号公报

发明内容

然而，上述非专利文献 1、以及专利文献 1~3 中任一文献所记载的电池中，从提高循环特性的方面考虑，仍具有改善的余地。

本发明的目的是提供一种循环特性良好的锂离子二次电池以及能够实现该锂离子二次电池的锂离子二次电池用电解液。

本发明的发明人为了解决上述课题进行了深入的研究，结果发现，通过在溶剂中添加特定的添加剂组，能够实现循环特性良好的锂离子二

次电池，由此完成了本发明。

即，本发明的内容如下。

[1] 一种锂离子二次电池用电解液，其特征在于，

其含有添加剂组和溶剂，所述添加剂组含有以下(A)、(B)各成分：

(A)分子内具有 2 个以上聚合性官能团的添加剂，

(B)分子内具有 1 个聚合性官能团的添加剂；

以(A)成分/(B)成分的质量比计，所述(A)成分与所述(B)成分的混合比为 0.01/99.99~99/1；

所述添加剂组的含有率为 0.0001 质量%~10 质量%。

[2] 如[1]所述的锂离子二次电池用电解液，其中，所述(A)成分含有具有非共用电子对的原子。

[3] 如[2]所述的锂离子二次电池用电解液，其中，所述(A)成分具有三嗪环结构和/或其异构体结构。

[4] 如[3]所述的锂离子二次电池用电解液，其中，所述(A)成分为氰尿酸三烯丙酯和/或异氰尿酸三烯丙酯。

[5] 如[1]~[4]任一项所述的锂离子二次电池用电解液，其中，所述(B)成分为碳酸亚乙烯酯。

[6] 一种锂离子二次电池，其具有[1]~[5]任一项所述的锂离子二次电池用电解液、正极、负极以及隔板。

根据本发明，能够提供循环特性良好的锂离子二次电池以及能够实现该锂离子二次电池的锂离子二次电池用电解液。

附图说明

图 1 是表示实施例 1、比较例 1、比较例 2 中获得的电池的循环特性试验结果的图。

具体实施方式

以下对本发明的具体实施方式(以下简称为“实施方式”)进行详细说明。但是，本发明并不限于以下的实施方式，在其要旨的范围内，可

以实施各种变形。

本实施方式中的锂离子二次电池用电解液的特征在于，其含有添加剂组和溶剂，所述添加剂组含有以下(A)、(B)各成分：

(A)分子内具有 2 个以上聚合性官能团的添加剂、

(B)分子内具有 1 个聚合性官能团的添加剂。

作为上述(A)成分或者(B)成分所含有的聚合性官能团，例如可以举出：乙烯基、烯丙基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基等不饱和双键基团；乙酰基、炔丙基等不饱和三键基团；环氧基、硝基、亚硝基、甲硅烷基等单官能团；等等。这些也可以在同一化合物中含有两种以上。需要说明的是，在使用单官能团时，从促进与其它分子间的交联反应的方面考虑，优选一个分子中含有 2 个以上的单官能团。

此外，从不仅对常温、还对例如 60℃ 的条件下的循环特性进行改善的方面考虑，优选分子中含有不饱和双键基团。从上述方面考虑，作为所述(A)成分，更优选分子中含有 2 个以上不饱和双键基团，另一方面，作为所述(B)成分，更优选分子中含有 1 个不饱和键合基团。

作为所述(A)成分，从进一步提高所得到的锂离子二次电池的循环特性的方面考虑，优选使用含有具有非共用电子对的原子的化合物，其中，优选使用具有氮原子的化合物。作为上述(A)成分，特别优选使用具有三嗪环结构和/或其异构体结构的化合物。

作为上述(A)成分，更具体地说，例如可以举出氰尿酸三烯丙酯、异氰尿酸三烯丙酯、二乙烯基苯、邻苯二甲酸二烯丙酯、分子内具有 3 个环氧基的线型酚醛型环氧树脂、分子内具有 3 个环氧基的甲酚线型酚醛型环氧树脂等。这些化合物可以单独使用一种，也可以合用两种以上。

其中，从进一步提高循环特性的方面考虑，优选氰尿酸三烯丙酯和/或异氰尿酸三烯丙酯。

另一方面，作为(B)成分，更具体地说，例如可以举出碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、氰酸甲酯(メチルシアメート)、双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂等。这些化合物可以单独使用，也可以合用两种以上。

其中，从进一步提高循环特性的方面考虑，优选分子内具有聚合性

官能团的环状碳酸酯，特别优选碳酸亚乙烯酯。

作为所述(A)成分与所述(B)成分的混合比，以(A)成分/(B)成分的质量比计为 0.01/99.99~99/1，优选为 0.1/99.9~90/10，更优选为 1/99~90/10，进一步优选为 10/90~50/50。从提高循环特性的方面考虑，将混合比设定为上述范围是优选的。尤其是当混合比为 10/90~50/50 时，具有显著提高高温循环特性(例如在 60℃ 的温度循环 20 次后的容量保持率(%))的倾向，所以是优选的。

需要说明的是，所述添加剂组中还可以包含所述(A)、(B)成分以外的添加剂(例如，能够赋予阻燃性的磷系化合物、卤素系化合物等)。此处，所述(A)成分和所述(B)成分的总量在所述添加剂组中所占的比例优选为 50 质量%以上，更优选为 70 质量%以上，进一步优选为 100 质量%以下。

在本实施方式中，对于通过合用上述(A)成分和(B)成分来进一步提高高温循环特性的机理尚不清楚，但据推测，这与(A)成分和(B)成分的共聚膜恰当地被覆在电极表面上有关。

即，认为锂离子二次电池在反复进行充放电时容量降低的现象有各种原因，认为溶剂、电解质在电极表面上分解的现象也是其中的一个原因。与此相对，认为通过在电极表面上形成被膜来抑制电极表面活性有助于提高电池的循环特性。

此处，锂离子二次电池的负极通常使用碳材料，当形成所述被膜的成分含有具有非共用电子对的原子(例如，氮原子、氧原子等)时，该原子容易与碳材料表面相互作用(易于配位)，且可以在碳材料表面上有效形成所述被膜。也可以同样地期待其与正极材料(通常为金属氧化物)的配位。

此外，已知环状碳酸酯(相当于本实施方式中的(B)成分)在电极上形成被膜，但从兼顾电极表面的活性降低和离子的渗透性的方面考虑，认为该被膜仍具有改善的余地。并且认为，在这样的(B)成分的基础上，合用含有具有非共用电子对的原子的化合物(相当于本实施方式中的(A)成分)时，则(A)成分和(B)成分的共聚反应能够在电极表面上有效地进行，与此同时，形成在电极上的被膜((A)成分和(B)成分的共聚物等)能够在更高层面上兼顾电极表面的活性降低和离子的渗透性。尤其是，作为(A)成

分使用三嗪环结构和/或其异构体结构时,具有良好的高温循环特性,所以是优选的。

另一方面,作为所述溶剂,例如可以举出:碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等分子中不具有聚合性官能团的环状碳酸酯;碳酸甲基乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等链状碳酸酯; γ -丁内酯等内酯类;二甲醚等醚类;四氢呋喃、二噁烷等环状醚类;乙腈等。

此外,从进一步降低溶剂在电池中的分解的方面考虑,所述溶剂优选使用被氟、硅等改性的化合物。其中,这些溶剂可以单独使用一种,也可以合用两种以上。

从确保离子的高度传导性的方面考虑,所述溶剂特别优选使用不具有聚合性官能团的环状碳酸酯与链状碳酸酯的混合物。其中,优选碳酸亚乙酯与碳酸甲基乙酯的组合。此处,作为两者的混合比,以(碳酸亚乙酯)/(碳酸甲基乙酯)的质量比计,优选为 1/9~9/1,更优选为 3/7~7/3。

除了上述的添加剂组和溶剂之外,本实施方式的锂离子二次电池用电解液中还可以含有各种锂盐。作为这样的锂盐,优选使用例如 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 等无机锂盐; $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2)_2$ 等亚胺化锂盐等。

其中,上述锂盐在所述溶剂中的浓度优选为 0.1~2 摩尔/L。

所述添加剂组在锂离子二次电池用电解液中所占的比例为 0.0001 质量%~10 质量%以下,优选为 0.001 质量%~10 质量%以下,更优选为 0.01 质量%~5 质量%以下。将该比例设定在这样的范围,有助于提高高温下的循环特性。

本实施方式的锂离子二次电池是通过使用上述锂离子二次电池用电解液而形成的。作为构成这样的锂离子二次电池的其它构成部件,可以举出正极、负极、隔板等。

所述正极可以使用金属氧化物系活性物质。作为金属氧化物系活性物质,例如可以举出 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 等。金属氧化物系活性物质可以单独使用,也可以混合两种以上的金属氧化物系活性物质使用。

此外,所述金属氧化物系活性物质的平均粒径优选为 $0.1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$,更优选为 $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 。其中,本实施方式中所称的“平均粒径”是按照后述的实施例中的测定方法测定出来的值。

正极例如如下制作:在上述活性物质中根据需要添加导电助剂、粘结剂等,混合制成正极合剂,然后使该正极合剂分散在溶剂中,从而制成含有正极合剂的浆料,将该正极合剂浆料涂布到由铝箔等制成的正极集电体上,进行干燥,形成正极合剂层,必要时还可以通过加压来调整厚度,由此制成正极。

此处,作为浆料中的固体成分浓度,优选为 30~80 质量%,更优选为 40~70 质量%。

另一方面,作为所述负极的活性物质,优选使用碳质材料。更具体地说,优选使用例如石墨、热解碳类、焦炭类、玻璃状碳类、有机高分子化合物的烧制体、中间相碳微球、碳纤维、活性炭、石墨、碳胶体等。这些碳质材料可以单独使用,也可以混合两种以上的碳质材料使用。

这样的碳质材料的平均粒径优选为 $0.1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$,更优选为 $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 。

此外,负极例如如下制作:在由所述碳质材料构成的负极活性物质中根据需要添加导电助剂、粘结剂等,混合制成负极合剂,然后使该负极合剂分散在溶剂中,从而制成含有负极合剂的浆料,将该含有负极合剂的浆料涂布到负极集电体上,进行干燥,形成负极合剂层,必要时还可以通过加压来调整厚度,由此制成负极。

此处,作为浆料中的固体成分浓度,优选为 30~80 质量%,更优选为 40~70 质量%。

作为在正极、负极的制作中根据需要使用的导电助剂,例如可以举出石墨、乙炔炭黑、炭黑、科琴黑、碳纤维等。此外,作为粘结剂,例如可以举出 PVDF、PTFE、聚丙烯酸、苯乙烯-丁二烯橡胶、氟橡胶等。

作为这样的导电助剂的平均粒径,优选为 $0.1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$,更优选为 $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 。

所述正极和负极通过夹着隔板进行卷绕来得到具有卷绕结构的层积

体，或是通过弯折或层积两层以上等来得到层积体，从而可以成型为电池。将本实施方式的电解液注入到内部并进行封口，由此能够制作出本实施方式的锂离子二次电池。对于本实施方式的锂离子二次电池的电池形状没有特别的限制，可以适宜地使用圆筒型、椭圆型、方筒型、纽扣型、硬币型、扁平型、层压型等。

实施例

下面举出实施例和比较例对本实施方式进行更具体的说明，但是只要不超出其要旨，本实施方式并不限于这些实施例。其中，实施例中的物性通过以下方法来测定。

(i)平均粒径

使用 SYMPATEC 社制造的干式流动型分散部件 RODOS(商标)、以及激光衍射式粒度分布测定光学系统 HEROS-BASIS/KA(商标)测定平均粒径。用 50%的累积径值来表示平均粒径。

(ii)初期充电效率、容量保持率(循环试验)

在初期充电和充放电循环试验中，使用了北斗电工(株)制造的充放电装置 HJ-201B 和塔巴耶斯特克(タバイエステック)社制造的恒温槽 PU-2K。初期充电时，用 0.67mA 的恒定电流充电，电压达到 4.2V 后，在 4.2V 的恒定电压下进行充电，合计 8 个小时。然后以 0.67mA 的恒定电流放电，直到电压达到 3.0V。初期充电效率是指将第一次放电时的容量除以第一次充电时的容量所得到的值。需要说明的是，初期充放电是在室温下进行的。进行充放电循环试验的条件如下：用 2mA 的恒定电流充电，电压达到 4.2V 后，在 4.2V 的恒定电压下进行充电，合计 3 个小时。然后以 10mA 的恒定电流放电，电压达到 3.0V 时，再次重复充电。一个循环表示进行充电和放电各一次。电池的周围环境温度是 60℃。需要说明的是，容量保持率是指将初期容量设为 100%时的比例。

(iii)电极表面评价

在氩气箱(argon box)中拆开循环试验后的电池，将电极取出。用乙醇清洗电极(将电解液冲洗掉)，然后进行干燥，用赛默飞世尔公司制造的 X 射线光电子分光测定装置(ESCALAB 250)对存在于电极表面的元素进行

分析。需要说明的是,通过X射线光电子分光测定能够测定出电极表层(数nm)中除氢以外的相对元素浓度。

[制造例 1]

(正极的制备)

将作为正极活性物质的平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 的钴酸锂(LiCoO_2)、作为导电助剂的平均粒径为 $3\mu\text{m}$ 的碳粉末、作为粘结剂的偏二氟乙烯(PVdF)以 85:10:5 的质量比进行混合。在混合物中投入 N-甲基-2-吡咯烷酮,进行混合,制成固体成分为 60 质量%的浆料状溶液。将该浆料涂布到厚度为 $20\mu\text{m}$ 的铝的单面上,对溶剂进行干燥后,用辊压机进行压延。然后冲压成直径为 16mm 的圆盘状。

[制造例 2]

(负极的制备)

将作为负极活性物质的平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 的中间相碳微球、作为粘结剂的由二烯烃系构成的粘结剂(玻璃化转变温度: -5°C , 干燥时的粒径: 120nm, 分散剂: 水, 固体成分浓度为 40%)制成负极活性物质的固体成分浓度为 60 质量%的浆料状溶液。将该浆料涂布到厚度为 $10\mu\text{m}$ 的铜的单面上,对溶剂进行干燥后,用辊压机进行压延。然后冲压成直径为 16mm 的圆盘状。

[实施例 1~5、比较例 1~4]

以表 1 所示配比制备电解液。

隔着由聚乙烯形成的隔板(膜厚 $25\mu\text{m}$ 、孔隙率 50%、孔径 $0.1\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$)将制造例 1、2 制作的正极和负极重叠,然后插入 SUS 制的圆盘型电池内,注入 1ml 含有所述添加剂组的电解液并密封,由此制得电池。

对所得到的电池进行循环试验,测定容量保持率。测定结果一并列于下述表 1。此外,将实施例 1、比较例 1、2 的容量保持率变化概括在图 1 中。

[表 1]

质量%		实施例					比较例			
		1	2	3	4	5	1	2	3	4
(A)	VC	0.8	0.9	0.8	0.5	0.25	0	1	1	0
(B)	TAIC 或 TAC	0.2 (TAIC)	0.1 (TAC)	0.2 (TAC)	0.5 (TAC)	0.75 (TAC)	0	0	0	1 (TAC)
溶液 1		99	99	99	99	99	100	99	99	99
初期充电效率(%)		86	—	—	—	—	85	81	—	—
容量保持率的变化		图 1	—	—	—	—	图 1	图 1	—	—
经过 20 次循环后的 容量保持率(%)		—	89	90	86	85	—	—	80	80
电极表面评价		混入 TAIC	—	—	—	—	—	—	—	—

(VC)

碳酸亚乙烯酯

(TAC)

氰尿酸三烯丙酯

(TAIC)

异氰尿酸三烯丙酯

(溶液 1)

将碳酸亚乙酯和碳酸甲基乙酯的质量比调整为 1:2 后将 LiPF₆ 调整为 1 摩尔/L 所得到的溶液。

(混入 TAIC)

在正极和负极均检测出约 4 atom%(电极表层(数 nm)中除氢以外的相对元素浓度)的源于异氰尿酸三烯丙酯的氮元素，确认到电极表面被膜中混入了异氰尿酸三烯丙酯。

从表 1 的结果可知，本实施方式的锂离子二次电池在高温(60℃)经过 20 次循环之后，其容量保持率均在 85%以上，循环特性良好。

此外，从图 1 的结果可知，本实施方式的锂离子二次电池从循环试验的初期起就抑制了容量的降低，循环特性良好。

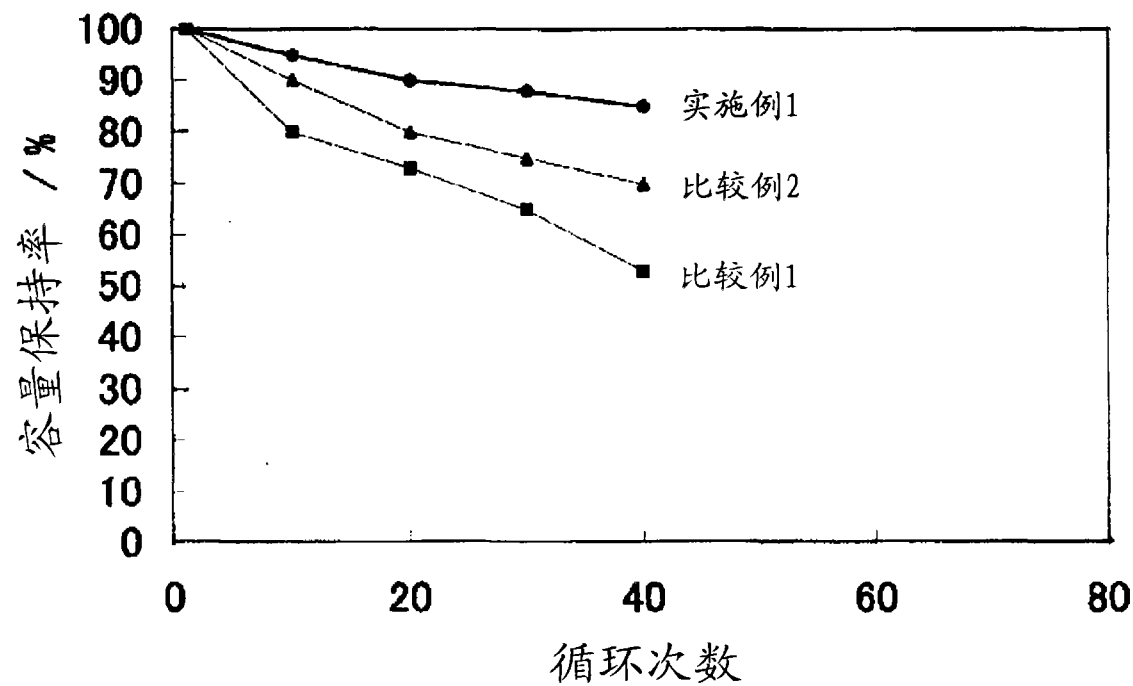


图1