



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103296309 A

(43) 申请公布日 2013. 09. 11

(21) 申请号 201310065016. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 02. 28

H01M 10/0567(2010. 01)

(30) 优先权数据

2012-042826 2012. 02. 29 JP

2013-022949 2013. 02. 08 JP

(71) 申请人 索尼公司

地址 日本东京

(72) 发明人 井原将之 洼田忠彦

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

代理人 李丙林 张英

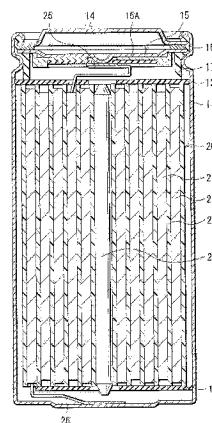
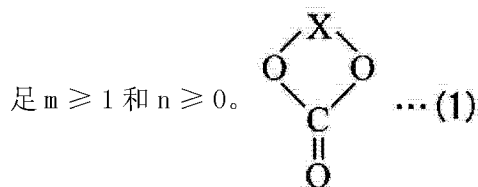
权利要求书7页 说明书42页 附图6页

(54) 发明名称

二次电池、电池组、电动车辆、电力存储系统及电动工具

(57) 摘要

本发明提供了二次电池、电池组、电动车辆、电力存储系统及电动工具。所述二次电池包括：正极；负极；和电解液。所述负极包含碳材料和丁苯橡胶。所述电解液包括由下式(1)表示的不饱和环状碳酸酯。X 是其中 m 个 $>C=CR_1R_2$ 和 n 个 $>CR_3R_4$ 以任意顺序结合的二价基团。R1 至 R4 各自为氢基团、卤素基团、一价烃基、一价卤代烃基、一价含氧烃基和一价卤代含氧烃基中的一种。R1 至 R4 中的任意两个以上可以相互结合。 m 和 n 满足 $m \geq 1$ 和 $n \geq 0$ 。



1. 一种二次电池,包括:

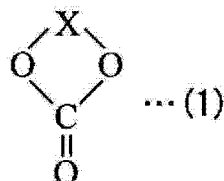
正极;

负极;和

电解液,其中

所述负极包含碳材料和丁苯橡胶,且

所述电解液包括由下式(1)表示的不饱和环状碳酸酯,



其中 X 是其中 m 个 $>C=CR_1R_2$ 和 n 个 $>CR_3R_4$ 以任意顺序结合的二价基团; R_1 至 R_4 各自为氢基团、卤素基团、一价烃基、一价卤代烃基、一价含氧烃基和一价卤代含氧烃基中的一种; R_1 至 R_4 中的任意两个以上可以相互结合;并且 m 和 n 满足 $m \geq 1$ 和 $n \geq 0$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的二次电池,其中所述碳材料的(002)面的面间距(d_{002})等于或小于 0.34 纳米,所述面间距(d_{002})通过 X 射线衍射法测得。

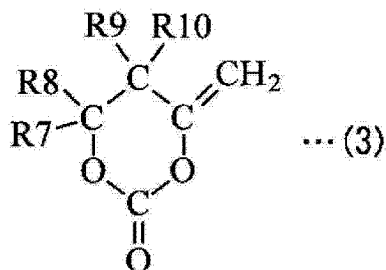
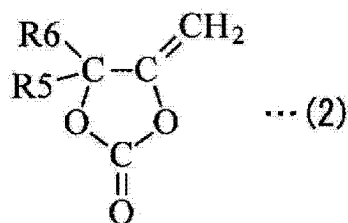
3. 根据权利要求 1 所述的二次电池,其中所述负极包含羧甲基纤维素。

4. 根据权利要求 1 所述的二次电池,其中

所述卤素基团包含氟基团、氯基团、溴基团和碘基团,且

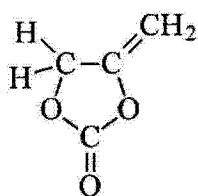
所述一价烃基、所述一价卤代烃基、所述一价含氧烃基和所述一价卤代含氧烃基包含碳数为 1 以上至 12 以下的烷基基团、碳数为 2 以上至 12 以下的烯基基团、碳数为 2 以上至 12 以下的炔基基团、碳数为 6 以上至 18 以下的芳基基团、碳数为 3 以上至 18 以下的环烷基基团、碳数为 1 以上至 12 以下的烷氧基基团、通过将其两种以上结合而获得的基团、以及通过用卤素基团取代其氢基团的部分或全部中的每一个而获得的基团。

5. 根据权利要求 1 所述的二次电池,其中所述不饱和环状碳酸酯由下式(2)和下式(3)中的一种表示,

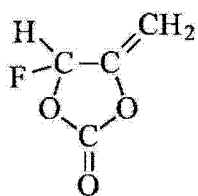


其中 R_5 至 R_{10} 各自为氢基团、卤素基团、一价烃基、一价卤代烃基、一价含氧烃基和一价卤代含氧烃基中的一种; R_5 和 R_6 可以相互结合;并且 R_7 至 R_{10} 中的任意两个以上可以相互结合。

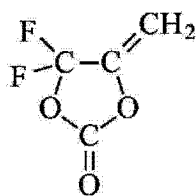
6. 根据权利要求 1 所述的二次电池,其中所述不饱和环状碳酸酯由下式(1-1)至下式(1-56)中的一种表示,



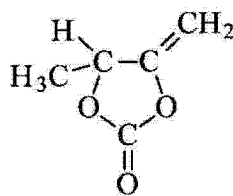
(1-1)



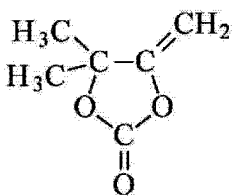
(1-2)



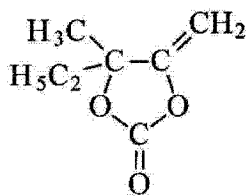
(1-3)



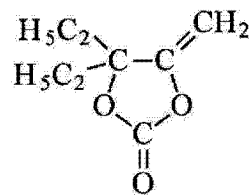
(1-4)



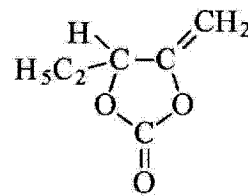
(1-5)



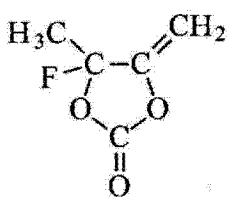
(1-6)



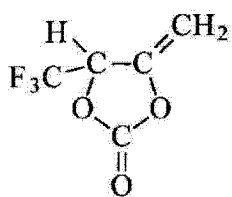
(1-7)



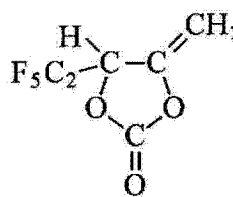
(1-8)



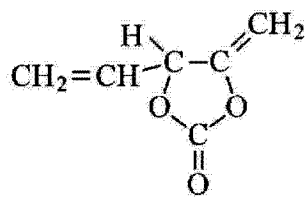
(1-9)



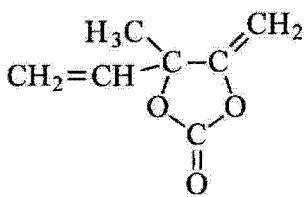
(1-10)



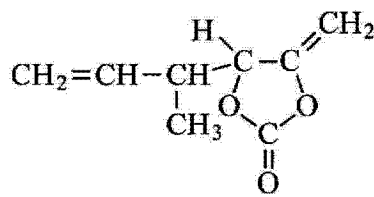
(1-11)



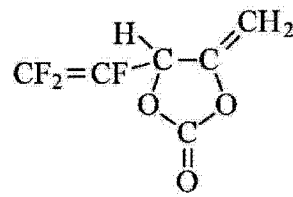
(1-12)



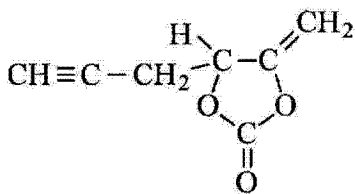
(1-13)



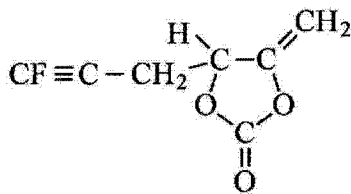
(1-14)



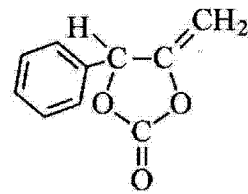
(1-15)



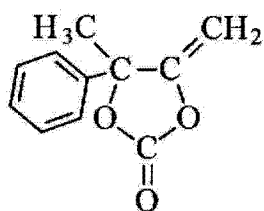
(1-16)



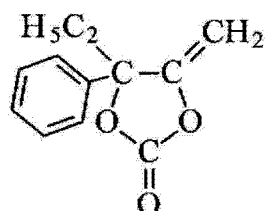
(1-17)



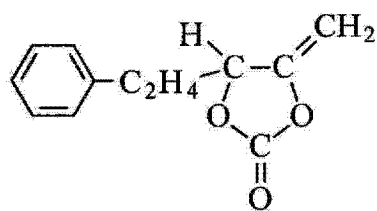
(1-18)



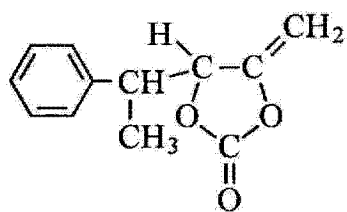
(1-19)



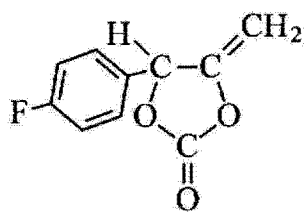
(1-20)



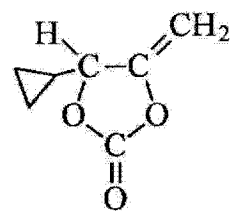
(1-21)



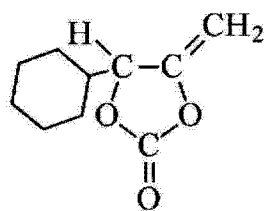
(1-22)



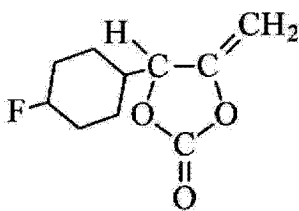
(1-23)



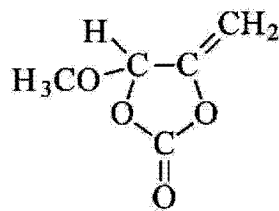
(1-24)



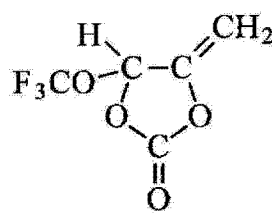
(1-25)



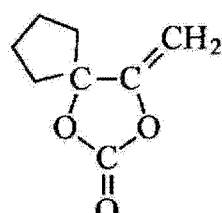
(1-26)



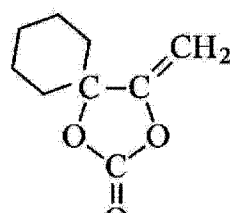
(1-27)



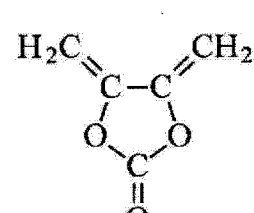
(1-28)



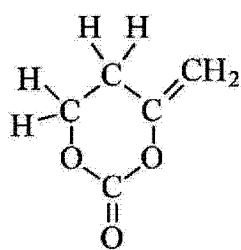
(1-29)



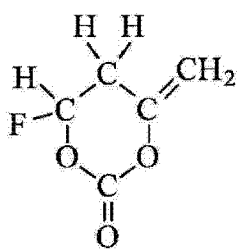
(1-30)



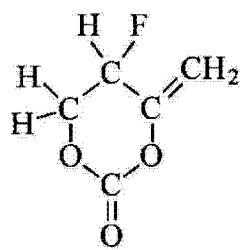
(1-31)



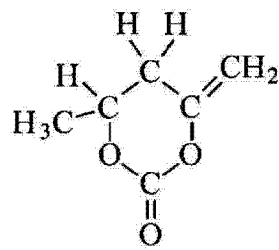
(1-32)



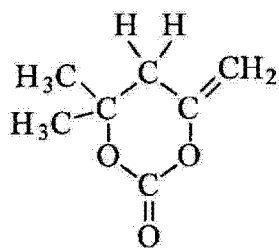
(1-33)



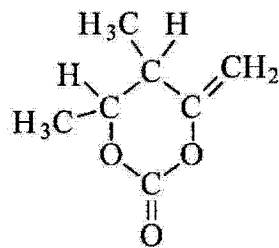
(1-34)



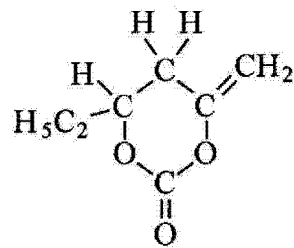
(1-35)



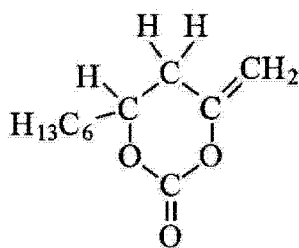
(1-36)



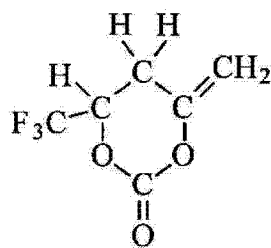
(1-37)



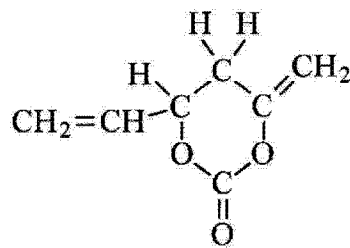
(1-38)



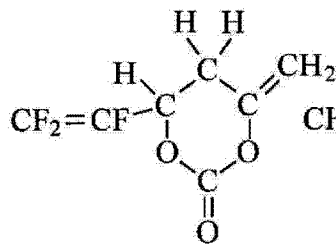
(1-39)



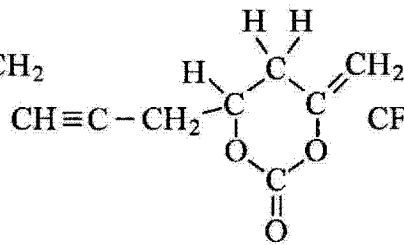
(1-40)



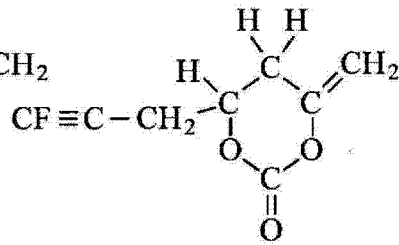
(1-41)



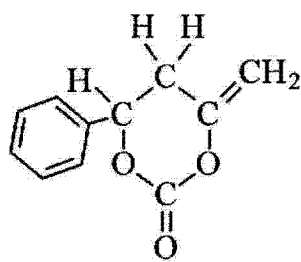
(1-42)



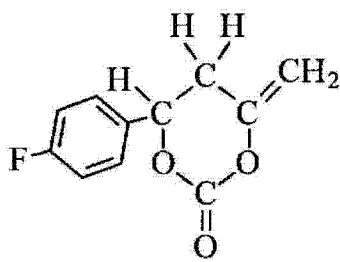
(1-43)



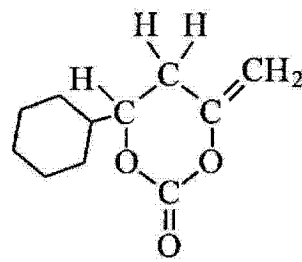
(1-44)



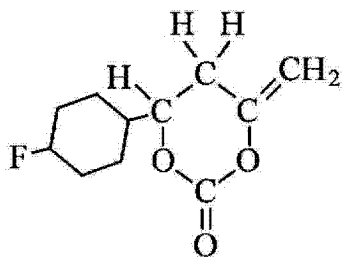
(1-45)



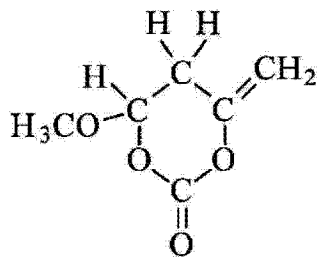
(1-46)



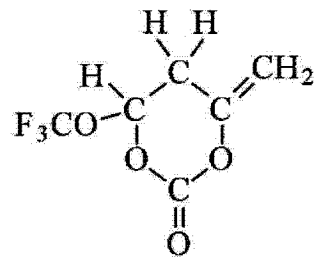
(1-47)



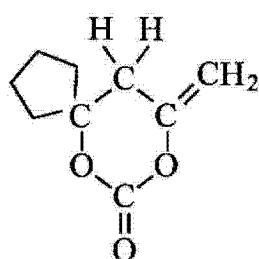
(1-48)



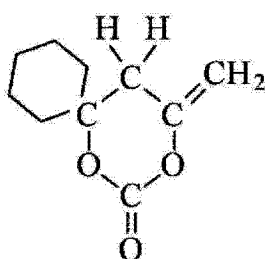
(1-49)



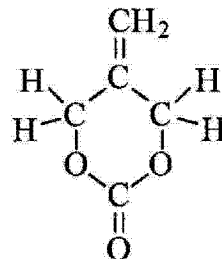
(1-50)



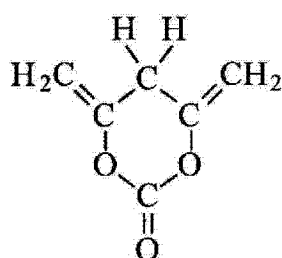
(1-51)



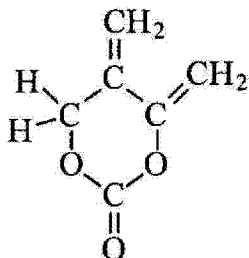
(1-52)



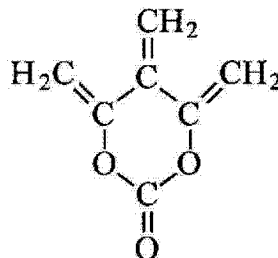
(1-53)



(1-54)



(1-55)



(1-56)

7. 根据权利要求 1 所述的二次电池,其中所述不饱和环状碳酸酯在所述电解液中的含量为 0.01 重量%以上至 10 重量%以下。

8. 根据权利要求 1 所述的二次电池,其中
在负极活性物质层中包含所述碳材料和所述丁苯橡胶,且
所述负极活性物质层具有等于或大于 20 微米的厚度。

9. 根据权利要求 1 所述的二次电池,其中所述二次电池是锂离子二次电池。

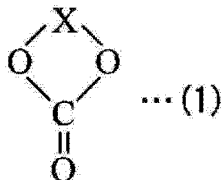
10. 一种电池组,包括:

二次电池;

控制所述二次电池的使用状态的控制部;和

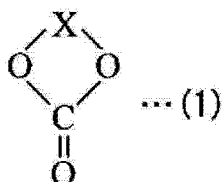
根据所述控制部的指令切换所述二次电池的使用状态的开关部,其中
所述二次电池包括:

正极,
 负极,和
 电解液,
 所述负极包含碳材料和丁苯橡胶,且
 所述电解液包括由下式(1)表示的不饱和环状碳酸酯,



其中 X 是其中 m 个 $>C=CR_1R_2$ 和 n 个 $>CR_3R_4$ 以任意顺序结合的二价基团 ;R1 至 R4 各自为氢基团、卤素基团、一价烃基、一价卤代烃基、一价含氧烃基和一价卤代含氧烃基中的一种 ;R1 至 R4 中的任意两个以上可以相互结合 ;并且 m 和 n 满足 $m \geq 1$ 和 $n \geq 0$ 。

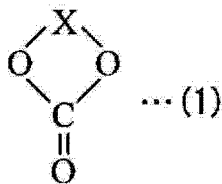
11. 一种电动车辆,包括 :
 二次电池 ;
 将从所述二次电池供应的电力转换为驱动力的转换部 ;
 根据所述驱动力运行的驱动部 ;和
 控制所述二次电池的使用状态的控制部,其中
 所述二次电池包括 :
 正极,
 负极,和
 电解液,
 所述负极包含碳材料和丁苯橡胶,且
 所述电解液包括由下式(1)表示的不饱和环状碳酸酯,



其中 X 是其中 m 个 $>C=CR_1R_2$ 和 n 个 $>CR_3R_4$ 以任意顺序结合的二价基团 ;R1 至 R4 各自为氢基团、卤素基团、一价烃基、一价卤代烃基、一价含氧烃基和一价卤代含氧烃基中的一种 ;R1 至 R4 中的任意两个以上可以相互结合 ;并且 m 和 n 满足 $m \geq 1$ 和 $n \geq 0$ 。

12. 一种电力储存系统,包括 :
 二次电池 ;
 供应有来自所述二次电池的电力的一个或多个电气装置 ;和
 控制从所述二次电池到所述一个或多个电气装置的电力供应的控制部,其中
 所述二次电池包括 :
 正极,
 负极,和
 电解液,
 所述负极包含碳材料和丁苯橡胶,且

所述电解液包括由下式(1)表示的不饱和环状碳酸酯,



其中 X 是其中 m 个 $>C=CR_1R_2$ 和 n 个 $>CR_3R_4$ 以任意顺序结合的二价基团 ;R1 至 R4 各自为氢基团、卤素基团、一价烃基、一价卤代烃基、一价含氧烃基和一价卤代含氧烃基中的一种 ;R1 至 R4 中的任意两个以上可以相互结合 ;并且 m 和 n 满足 $m \geq 1$ 和 $n \geq 0$ 。

13. 一种电动工具,包括 :

二次电池 ;和

供应有来自所述二次电池的电力可动部,其中

所述二次电池包括 :

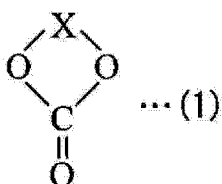
正极,

负极,和

电解液,

所述负极包含碳材料和丁苯橡胶,且

所述电解液包含由下式(1)表示的不饱和环状碳酸酯,



其中 X 是其中 m 个 $>C=CR_1R_2$ 和 n 个 $>CR_3R_4$ 以任意顺序结合的二价基团 ;R1 至 R4 各自为氢基团、卤素基团、一价烃基、一价卤代烃基、一价含氧烃基和一价卤代含氧烃基中的一种 ;R1 至 R4 中的任意两个以上可以相互结合 ;并且 m 和 n 满足 $m \geq 1$ 和 $n \geq 0$ 。

14. 一种电子装置,包括二次电池作为电力供应源,其中

所述二次电池包括 :

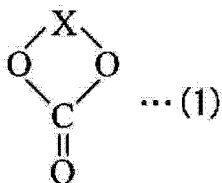
正极,

负极,和

电解液,

所述负极包含碳材料和丁苯橡胶,且

所述电解液包括由下式(1)表示的不饱和环状碳酸酯,



其中 X 是其中 m 个 $>C=CR_1R_2$ 和 n 个 $>CR_3R_4$ 以任意顺序结合的二价基团 ;R1 至 R4 各自为氢基团、卤素基团、一价烃基、一价卤代烃基、一价含氧烃基和一价卤代含氧烃基中的一种 ;R1 至 R4 中的任意两个以上可以相互结合 ;并且 m 和 n 满足 $m \geq 1$ 和 $n \geq 0$ 。

二次电池、电池组、电动车辆、电力存储系统及电动工具

技术领域

[0001] 本发明涉及包括正极、负极和电解液的二次电池，并涉及使用所述二次电池的电池组、电动车辆、电力存储系统、电动工具和电子装置。

背景技术

[0002] 近年来，各种电子装置如移动电话和个人数字助理(PDA)已经被广泛使用，并且需要进一步降低电子装置的尺寸和重量并实现它们的长寿命。因此，作为用于电子装置的电源，已经开发了电池，特别是能够提供高能量密度的小且轻质的二次电池。近来，已经考虑将这种二次电池应用于除了上述电子装置之外的各种其他应用。这种其他应用的代表性实例包括可连接且可拆除地安装在电子装置等上的电池组、电动车辆如电动汽车、电力存储系统如家用电力服务器和电动工具如电钻。

[0003] 作为二次电池，已经提出了通过利用各种充放电原理而获得电池容量的二次电池。特别地，认为利用电极反应物的插入(嵌入)和提取(脱嵌)的二次电池是有希望的，因为这种二次电池提供比铅电池、镍镉电池等更高的能量密度。

[0004] 二次电池包括正极、负极和电解液。电解液包含溶剂和电解质盐。充当用于充放电反应的介质的电解液大大地影响二次电池的性能。因此，已经对电解液的组成进行了各种研究。具体地，为了抑制高电压充电时的电池劣化、因电池内部的压力升高而造成的爆炸危险等，将具有一个或多个碳碳不饱和键的环状碳酸酯用作电解液的添加剂(例如，参见日本未审查专利申请公开号 2006-114388、2001-135351、H11-191319、2000-058122、和 2008-010414、和日本未审查专利申请公开(PCT 申请的译文)号 2004-523073)。这种环状碳酸酯不仅用于使用电解液的电池(液态电池)，而且用于不使用电解液的电池(固态电池)(例如，参见日本未审查专利申请公开号 2003-017121)。

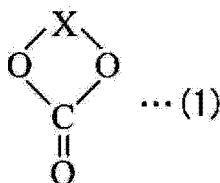
发明内容

[0005] 近年来，应用二次电池的电子装置等的高性能和多功能不断发展。因此，期望电池特性的进一步改善。

[0006] 期望提供一种能够提供优异的电池特性的二次电池、电池组、电动车辆、电力存储系统、电动工具和电子装置。

[0007] 根据本发明的一个实施方式，提供一种二次电池，其包括：正极；负极；和电解液。所述负极包含碳材料和丁苯橡胶。所述电解液包括由下式(1)表示的不饱和环状碳酸酯。

[0008]

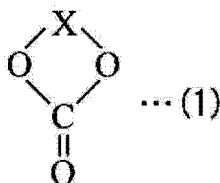


[0009] (X 是其中 m 个 $>\text{C}=\text{CR}_1\text{R}_2$ 和 n 个 $>\text{CR}_3\text{R}_4$ 以任意顺序结合(键合, bond)的二价基团。

R1 至 R4 各自为氢基团、卤素基团、一价烃基、一价卤代烃基、一价含氧烃基和一价卤代含氧烃基中的一种。R1 至 R4 中的任意两个以上可以相互结合。m 和 n 满足 $m \geq 1$ 和 $n \geq 0$ 。)

[0010] 根据本发明的一个实施方式,提供一种电池组,其包括:二次电池;控制所述二次电池的使用状态的控制部;和根据所述控制部的指令切换所述二次电池的使用状态的开关部。所述二次电池包括正极、负极和电解液。所述负极包含碳材料和丁苯橡胶。所述电解液包含由下式(1)表示的不饱和环状碳酸酯。

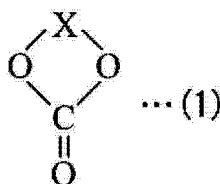
[0011]



[0012] (X 是其中 m 个 $>C=CR_1R_2$ 和 n 个 $>CR_3R_4$ 以任意顺序结合的二价基团。R1 至 R4 各自为氢基团、卤素基团、一价烃基、一价卤代烃基、一价含氧烃基和一价卤代含氧烃基中的一种。R1 至 R4 中的任意两个以上可以相互结合。m 和 n 满足 $m \geq 1$ 和 $n \geq 0$ 。)

[0013] 根据本发明的一个实施方式,提供一种电动车辆,其包括:二次电池;将由所述二次电池供应的电力转换为驱动力的转换部;根据所述驱动力运行的驱动部;和控制所述二次电池的使用状态的控制部。所述二次电池包括正极、负极和电解液。所述负极包含碳材料和丁苯橡胶。所述电解液包含由下式(1)表示的不饱和环状碳酸酯。

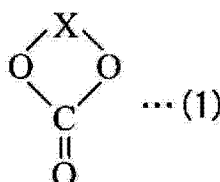
[0014]



[0015] (X 是其中 m 个 $>C=CR_1R_2$ 和 n 个 $>CR_3R_4$ 以任意顺序结合的二价基团。R1 至 R4 各自为氢基团、卤素基团、一价烃基、一价卤代烃基、一价含氧烃基和一价卤代含氧烃基中的一种。R1 至 R4 中的任意两个以上可以相互结合。m 和 n 满足 $m \geq 1$ 和 $n \geq 0$ 。)

[0016] 根据本发明的一个实施方式,提供一种电力存储系统,其包括:二次电池;供应有来自所述二次电池的电力的一个或多个电气装置;和控制从所述二次电池到所述一个或多个电气装置的电力供应的控制部。所述二次电池包括正极、负极和电解液。所述负极包含碳材料和丁苯橡胶。所述电解液包含由下式(1)表示的不饱和环状碳酸酯。

[0017]

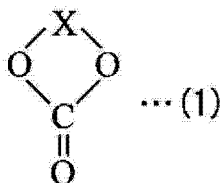


[0018] (X 是其中 m 个 $>C=CR_1R_2$ 和 n 个 $>CR_3R_4$ 以任意顺序结合的二价基团。R1 至 R4 各自为氢基团、卤素基团、一价烃基、一价卤代烃基、一价含氧烃基和一价卤代含氧烃基中的一种。R1 至 R4 中的任意两个以上可以相互结合。m 和 n 满足 $m \geq 1$ 和 $n \geq 0$ 。)

[0019] 根据本发明的一个实施方式,提供一种电动工具,其包括:二次电池;和供应有来

自所述二次电池的电力可动部。所述二次电池包括正极、负极和电解液。所述负极包含碳材料和丁苯橡胶。所述电解液包含由下式(1)表示的不饱和环状碳酸酯。

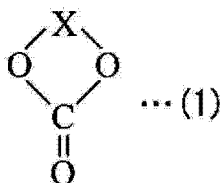
[0020]



[0021] (X 是其中 m 个 $>C=CR_1R_2$ 和 n 个 $>CR_3R_4$ 以任意顺序结合的二价基团。R1 至 R4 各自为氢基团、卤素基团、一价烃基、一价卤代烃基、一价含氧烃基和一价卤代含氧烃基中的一种。R1 至 R4 中的任意两个以上可以相互结合。m 和 n 满足 $m \geq 1$ 和 $n \geq 0$ 。)

[0022] 根据本发明的一个实施方式,提供一种电子装置,其包括二次电池作为电力供应源。所述二次电池包括正极、负极和电解液。所述负极包含碳材料和丁苯橡胶。所述电解液包含由下式(1)表示的不饱和环状碳酸酯。

[0023]



[0024] (X 是其中 m 个 $>C=CR_1R_2$ 和 n 个 $>CR_3R_4$ 以任意顺序结合的二价基团。R1 至 R4 各自为氢基团、卤素基团、一价烃基、一价卤代烃基、一价含氧烃基和一价卤代含氧烃基中的一种。R1 至 R4 中的任意两个以上可以相互结合。m 和 n 满足 $m \geq 1$ 和 $n \geq 0$ 。)

[0025] 根据本发明实施方式的二次电池,由于负极包含碳材料和丁苯橡胶,且电解液包含不饱和环状碳酸酯,所以可以获得优异的电池特性。此外,根据按照本发明实施方式的电池组、机动车辆、电力存储系统、电动工具和电子装置,可以获得类似的效果。

[0026] 应理解,上述一般描述和下列详细描述都是例示性的,且旨在提供所要求的本发明的进一步说明。

附图说明

[0027] 包括附图以提供本发明的进一步理解,且附图被并入且构成本说明书的一部分。所述图对实施方式进行说明并与说明书一起用于解释本发明的原理。

[0028] 图 1 是示出根据本发明实施方式的二次电池(圆柱型)的构造的横截面图。

[0029] 图 2 是示出图 1 中所示的螺旋卷绕电极体的放大部分的横截面图。

[0030] 图 3 是示出根据本发明实施方式的另一种二次电池(层压膜型)的构造的透视图。

[0031] 图 4 是沿图 3 中所示的螺旋卷绕电极体的线 IV-IV 所截取的横截面图。

[0032] 图 5 是示出二次电池的应用例(电池组)的构造的方框图。

[0033] 图 6 是示出二次电池的应用例(机动车辆)的构造的方框图。

[0034] 图 7 是示出二次电池的应用例(电力存储系统)的构造的方框图。

[0035] 图 8 是示出二次电池的应用例(电动工具)的构造的方框图。

具体实施方式

[0036] 在下文中将参考附图对本发明的实施方式进行详细说明。以下列顺序给出说明。

[0037] 1. 二次电池

[0038] 1-1. 圆柱型

[0039] 1-2. 层压膜型

[0040] 2. 二次电池的应用

[0041] 2-1. 电池组

[0042] 2-2. 电动车辆

[0043] 2-3. 电力存储系统

[0044] 2-4. 电动工具

[0045] [1. 二次电池]

[0046] [1-1. 圆柱型]

[0047] 图 1 和图 2 示出了根据本发明实施方式的二次电池的横截面构造。图 2 示出了图 1 中所示的螺旋卷绕电极体 20 的放大部分。

[0048] [二次电池的总体构造]

[0049] 本文中所述的二次电池是通过作为电极反应物的 Li (锂离子) 的插入(嵌入, insertion)和提取(脱嵌, extraction)获得负极 22 的容量的锂离子二次电池。

[0050] 二次电池可以是例如所谓的圆柱型二次电池。二次电池在基本中空的圆筒状电池壳 11 内部容纳螺旋卷绕电极体 20 以及一对绝缘板 12 和 13。在螺旋卷绕电极体 20 中,例如,利用其间的隔膜 23 将正极 21 和负极 22 层压并将它们螺旋卷绕。

[0051] 电池壳 11 具有其中电池壳 11 的一端关闭且电池壳 11 的另一端开放的中空结构。电池壳 11 可以由例如铁、铝、其合金等制成。应注意,电池壳 11 的表面可以镀有镍等。以其间夹持螺旋卷绕电极体 20 并垂直于螺旋卷绕周面延伸的方式布置一对绝缘板 12 和 13。

[0052] 在电池壳 11 的开放端部中,通过用垫圈 17 进行填塞而连接电池盖 14、安全阀机构 15 和正温度系数装置(PTC 装置) 16。由此,将电池壳 11 气密性密封。电池盖 14 可以由例如与电池壳 11 类似的材料制成。安全阀机构 15 和 PTC 装置 16 设置在电池盖 14 的内部。安全阀机构 15 通过 PTC 装置 16 而电连接至电池盖 14。在安全阀机构 15 中,在内压因内部短路、外部加热等而变为特定程度以上的情况下,盘状板 15A 反转而切断电池盖 14 和螺旋卷绕电极体 20 之间的电连接。PTC 装置 16 防止由大电流造成的异常生热。随着温度上升,PTC 装置 16 的电阻相应增大。垫圈 17 可以由例如绝缘材料制成。垫圈 17 的表面可以涂布有沥青。

[0053] 例如,在螺旋卷绕电极体 20 的中心处插入中心销 24。然而,不必在其中包含中心销 24。例如,将由导电材料如铝制成的正极引线 25 连接至正极 21。例如,将由导电材料如镍制成的负极引线 26 连接至负极 22。通过焊接等将正极引线 25 连接至安全阀机构 15,并电连接至电池盖 14。通过焊接等将负极引线 26 连接至电池壳 11,并电连接至电池壳 11。

[0054] [正极]

[0055] 正极 21 具有在正极集电体 21A 的一个表面或两个表面上的正极活性物质层 21B。正极集电体 21A 可以由例如,导电材料如铝、镍和不锈钢制成。

[0056] 正极活性物质层 21B 包含一种或多种能够插入和提取锂离子的正极材料作为正

极活性物质。正极活性物质层 21B 可根据需要进一步包含其他材料如正极粘合剂和正极导电剂。

[0057] 正极材料优选为含锂的化合物,因为由此获得高能量密度。含锂的化合物的实例包括锂过渡金属复合氧化物和锂过渡金属磷酸盐化合物。锂过渡金属复合氧化物是包含 Li 和一种或多种过渡金属元素作为构成元素的氧化物。锂过渡金属磷酸盐化合物是包含 Li 和一种或多种过渡金属元素作为构成元素的磷酸盐化合物。特别地,优选的是,过渡金属元素是 Co、Ni、Mn、Fe 等中的一种或多种,因为由此获得更高的电压。它们的化学式由例如 $\text{Li}_x\text{M1O}_2$ 或 $\text{Li}_y\text{M2PO}_4$ 表示。在式中, M1 和 M2 表示一种或多种过渡金属元素。x 和 y 的值随充放电状态而变化,且通常在 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 和 $0.05 \leq y \leq 1.10$ 的范围内。

[0058] 锂过渡金属复合氧化物的实例包括 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和由下式 (20) 表示的锂镍基复合氧化物。锂过渡金属磷酸盐化合物的实例包括 LiFePO_4 和 $\text{LiFe}_{1-u}\text{Mn}_u\text{PO}_4$ ($u < 1$), 因为由此获得高电池容量并获得优异的循环特性。

[0059] $\text{LiNi}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2 \dots$ (20)

[0060] 在式 (20) 中, M 是 Co、Mn、Fe、Al、V、Sn、Mg、Ti、Sr、Ca、Zr、Mo、Tc、Ru、Ta、W、Re、Yb、Cu、Zn、Ba、B、Cr、Si、Ga、P、Sb 和 Nb 中的一种或多种。z 满足 $0.005 < z < 0.5$ 。

[0061] 除此以外,正极材料还可以为例如氧化物、二硫化物、硫属元素化物、导电聚合物等。氧化物的实例包括二氧化钛、氧化钒和二氧化锰。二硫化物的实例包括二硫化钛和硫化钼。硫属元素化物的实例包括硒化铌。导电聚合物的实例包括硫磺、聚苯胺和聚噻吩。然而,正极材料不限于上述材料。

[0062] 正极粘合剂的实例包括合成橡胶、高分子材料等中的一种或多种。合成橡胶的实例包括丁苯类橡胶、氟类橡胶和乙烯丙烯二烯。高分子材料的实例包括聚偏二氟乙烯和聚酰亚胺。

[0063] 正极导电剂的实例包括碳材料等的一种或多种。碳材料的实例包括石墨、炭黑、乙炔黑和科琴黑。正极导电剂可以是金属材料、导电聚合物等,只要所述材料具有导电性即可。

[0064] [负极]

[0065] 负极 22 具有在负极集电体 22A 的一个表面或两个表面上的负极活性物质层 22B。

[0066] 负极集电体 22A 可以由例如导电材料如铜、镍和不锈钢制成。优选将负极集电体 22A 的表面粗糙化。由此,因为所谓的锚固效应提高了负极活性物质层 22B 相对于负极集电体 22A 的粘附特性。在这种情况下,至少对在与负极活性物质层 22B 相对的区域中的负极集电体 22A 的表面粗糙化是足够的。粗糙化方法的实例包括通过电解处理形成微粒的方法。电解处理是通过电解方法在电解槽中在负极集电体 22A 的表面上形成微粒以提供凹凸的方法。通过电解处理制造的铜箔通常称作“电解铜箔”。

[0067] 负极活性物质层 22B 包含负极粘合剂与负极活性物质,且可还根据需要包含其他材料如负极导电剂。负极活性物质是能够插入和提取锂离子的一种或多种负极材料。负极导电剂的细节例如与正极导电剂的细节类似。然而,负极材料的可充电容量优选大于正极 21 的放电容量以便防止在充电中间锂金属无意地析出在负极 22 上。

[0068] 负极材料包含一种或多种碳材料。在碳材料中,在锂离子的插入和提取时的其晶体结构变化极小。因此,碳材料提供高能量密度和优异的循环特性。此外,碳材料也充当负

极导电剂。

[0069] 碳材料的种类没有特别限制。碳材料的具体实例包括可石墨化碳、其中(002)面的面间距(晶面间距, interplanar spacing)等于或大于 0.37nm 的非石墨化碳和其中(002)面的面间距等于或小于 0.34nm 的石墨。更具体地,碳材料的实例包括热解碳、焦炭、玻璃状碳纤维、有机高分子化合物焙烧体、活性炭和炭黑。在上述之中,焦炭的实例包括沥青焦、针状焦和油焦。有机高分子化合物焙烧体通过在合适的温度下将高分子化合物如酚醛树脂和呋喃树脂焙烧(碳化)而获得。除此以外,碳材料可以是在约 1000° C 或以下的温度下进行了热处理的低结晶性碳或无定形碳。应注意,碳材料的形状可以是纤维状、球状、粒状和鳞片状中的任一种。

[0070] 特别地,通过 X 射线衍射法测得的碳材料的(002)面的面间距(晶面间距)(d002)优选等于或小于 0.34nm。通过与后述的特定种类的负极粘合剂(丁苯橡胶)和添加剂(不饱和和环状碳酸酯)组合使用作为负极材料的碳材料,显著抑制了电解液的分解反应。应注意, X 射线衍射法的种类没有特别限制,且其实例包括 X 射线宽角衍射法(X-ray wide-angle diffraction method)。

[0071] 应注意,负极活性物质层 22B 可还包含其他种类的负极材料,只要负极活性物质层 22B 包含碳材料作为负极活性物质即可。这种其他种类的负极材料的实例包括包含一种或多种能够与 Li 形成合金的金属元素和准金属元素作为构成元素的材料。金属元素和准金属元素的实例包括 Mg、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Bi、Cd、Ag、Zn、Hf、Zr、Y、Pd 和 Pt。特别地, Si、Sn、或两者是优选的。Si 和 Sn 具有优异的插入和提取锂离子的能力,因此提供高能量密度。此外,其他负极材料可以是例如金属氧化物、高分子化合物等。金属氧化物的实例包括氧化铁、氧化钨和氧化钼。高分子化合物的实例包括聚乙炔、聚苯胺和聚吡咯。

[0072] 负极粘合剂包含丁苯橡胶,因为丁苯橡胶具有优异的作为负极材料的碳材料的分散性。此外,通过将负极粘合剂与负极材料(碳材料)和添加剂(不饱和和环状碳酸酯)组合使用,显著抑制了电解液的分解反应。

[0073] 负极活性物质层 22B 可包含其他种类的负极粘合剂,只要负极活性物质层 22B 包含丁苯橡胶作为负极粘合剂即可。其他种类的负极粘合剂的实例包括氟类橡胶和乙烯丙烯二烯。

[0074] 负极活性物质层 22B 通过例如涂布法、焙烧法(烧结法)、或这些方法的两种以上的组合形成。涂布法是其中例如在将粒状(粉末)负极活性物质与负极粘合剂等混合之后,将混合物分散在溶剂如有机溶剂中,并用所得物对负极集电体进行涂布的方法。作为焙烧法,可以使用公知的技术。焙烧法的实例包括大气焙烧法、反应焙烧法和热压焙烧法。

[0075] 负极活性物质层 22B 优选包含增稠剂。在这种情况下,在将丁苯橡胶用作负极粘合剂的情况下,可以容易地调节后述负极混合物浆料的粘度,且因此,通过使用涂布法容易地形成负极活性物质层 22B。增稠剂的种类没有特别限制,且其实例包括羧甲基纤维素。

[0076] 包含负极活性物质(作为负极材料的碳材料)和负极粘合剂(丁苯橡胶)的负极活性物质层 22B 厚度没有特别限制。然而,特别地,其厚度优选为 20 μm 以上,且更优选为 20 μm 以上至 100 μm 以下。为此的一个原因在于,即使当负极活性物质层 22B 的厚度较大时,不饱和和环状碳酸酯也有效地呈现抑制后述的抑制电解液分解的功能,且因此,提高了电解液的化学稳定性。

[0077] 上述“厚度”是指一个负极活性物质层 22B 的厚度。换言之,当在负极集电体 22A 的仅一个表面上设置负极活性物质层 22B 时,“厚度”是指负极活性物质层 22B 的厚度。另一方面,当在负极集电体 22A 的两个表面上设置负极活性物质层 22B 时,“厚度”是指各负极活性物质层 22B 的厚度。

[0078] 应注意,负极活性物质层 22B 的体积密度没有特别限制。然而,特别地,与负极活性物质层 22B 的上述厚度相关,负极活性物质层 22B 的体积厚度优选为 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ ($=\text{g}/\text{cc}$) 以上至 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以下,因为由此确保了大电池容量。

[0079] 在二次电池中,如上所述,为了防止在充电中间锂金属无意地析出在负极 22 上,能够插入和提取锂离子的负极材料的电化学当量优选大于正极的电化学当量。此外,在其中完全充电状态下的开路电压(即,电池电压)等于或大于 4.25V 的情况下,即使使用相同的正极活性物质,每单位质量的锂离子提取量也大于开路电压为 4.2V 的情况。因此,相应地调节正极活性物质和负极活性物质的量。由此,可以获得高能量密度。

[0080] [隔膜]

[0081] 隔膜 23 将正极 21 和负极 22 隔开,并在防止由两个电极的接触所造成的电流短路的同时使锂离子通过。隔膜 23 是例如由合成树脂、陶瓷等制成的多孔膜。隔膜 23 可以是其中层压两种以上多孔膜的层压膜。合成树脂的实例包括聚四氟乙烯、聚丙烯和聚乙烯。

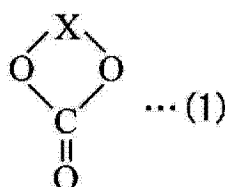
[0082] 特别地,隔膜 23 可包括例如上述多孔膜(基底材料层)和设置在所述基底材料层的一个表面或两个表面上的高分子化合物层。由此,提高了隔膜 23 相对于正极 21 和负极 22 的粘附特性并因此抑制了螺旋卷绕电极体 20 的偏斜。由此,抑制了电解液的分解反应并抑制了浸渍基底材料层的电解液的液体泄漏。因此,即使重复充放电,二次电池的电阻也不太可能增加,并抑制了电池的膨胀。

[0083] 高分子化合物层包含例如高分子材料如聚偏二氟乙烯,因为这种高分子材料具有优异的物理强度且电化学稳定。然而,高分子材料可以是除了聚偏二氟乙烯以外的材料。例如,如下形成高分子化合物层。即,在制备其中溶解了高分子材料的溶液之后,利用所述溶液对基底材料层进行涂布并随后对所得物进行干燥。或者,可以将基底材料层浸泡在溶液中并可以随后进行干燥。

[0084] [电解液]

[0085] 隔膜 23 浸渍有作为液体电解质的电解液。电解液包含一种或多种由下式(1)表示的不饱和环状碳酸酯(在下文中简称为“不饱和环状碳酸酯”)。然而,电解液可包含其他材料如溶剂和电解质盐。

[0086]



[0087] 在式(1)中,X 是其中 m 个 $>\text{C}=\text{CR}_1\text{R}_2$ 和 n 个 $>\text{CR}_3\text{R}_4$ 以任意顺序结合的二价基团。R1 至 R4 各自为氢基团、卤素基团、一价烷基、一价卤代烷基、一价含氧烷基和一价卤代含氧烷基中的一种。R1 至 R4 中的任意两个以上可以相互结合。m 和 n 满足 $m \geq 1$ 和 $n \geq 0$ 。

[0088] 不饱和环状碳酸酯是指具有一个或多个不饱和键(作为碳碳双键的 $>\text{C}=\text{C}<$)的环状

碳酸酯。电解液包含不饱和环状碳酸酯。为此的一个原因在于,即使负极活性物质层 22B 包含碳材料作为负极活性物质且包含丁苯橡胶作为负极粘合剂,也提高了电解液的化学稳定性。

[0089] 更具体地,在其中负极活性物质是碳材料且负极粘合剂是除了丁苯橡胶以外的材料(如聚偏二氟乙烯)的情况下,即使电解液包含不饱和环状碳酸酯,也未提高电解液的化学稳定性。为此的一个原因可能在于,由于聚偏二氟乙烯等容易与电解液反应,所以未充分实行通过不饱和环状碳酸酯抑制电解液的分解的功能。由此,电解液易于因为诸如碳材料的反应的因素而分解。

[0090] 相反,在负极活性物质是碳材料且负极粘合剂是丁苯橡胶的情况下,如果电解液包含不饱和环状碳酸酯,则提高了电解液的化学稳定性。为此的一个原因可能在于,由于与聚偏二氟乙烯等相比丁苯橡胶不太可能与电解液反应,所以充分实行了通过不饱和环状碳酸酯抑制电解液的分解的功能。由此,电解液不太可能因诸如碳材料的反应性的因素而分解。特别地,抑制了由电解液的分解反应造成的气体的产生。提高电解液的化学稳定性的这种倾向在严苛条件如高温环境下特别重要。

[0091] 式(1)中的 X 是通过将 m 个 $>C=CR_1R_2$ 和 n 个 $>CR_3R_4$ 结合,使得价态整体变为二价(在两端的每一端都存在一个结合手(bonding hand))的基团。邻接基团(相互结合的基团)可以为相同种类的基团如 $>C=CR_1R_2$ 和 $>C=CR_1R_2$,或者可以相互不同如 $>C=CR_1R_2$ 和 $>CR_3R_4$ 。即,用于形成二价基团的 $>C=CR_1R_2$ 的数目(m)和 $>CR_3R_4$ 的数目(n)是可以是任意数目,且其结合顺序也可以为任意顺序。

[0092] 尽管 $>C=CR_1R_2$ 是具有上述碳碳双键的二价不饱和基团,但是 $>CR_3R_4$ 是不具有碳碳双键的二价饱和基团。由于 n 满足 $n \geq 0$,所以在 X 中不必包含作为饱和基团的 $>CR_3R_4$ 。相反,由于 m 满足 $m \geq 1$,所以在 X 中通常应该包含一个或多个作为不饱和基团的 $>C=CR_1R_2$ 。因此, X 可以仅由 $>C=CR_1R_2$ 构成,或者可以由 $>C=CR_1R_2$ 和 $>CR_3R_4$ 两者构成。为此的一个原因在于,不饱和环状碳酸酯应该在其化学结构中具有一个或多个不饱和基团。

[0093] m 和 n 的值没有特别限制,只要满足 $m \geq 1$ 和 $n \geq 0$ 的条件即可。特别地,在其中 $>C=CR_1R_2$ 是 $>C=CH_2$ 且 $>CR_3R_4$ 是 $>CH_2$ 的情况下,优选满足 $(m+n) \leq 5$ 。为此的一个原因在于,在这种情况下, X 的碳原子数不过大,且因此确保了不饱和环状碳酸酯的溶解性和相容性。

[0094] 应注意, $>C=CR_1R_2$ 和 $>CR_3R_4$ 中的 R_1 至 R_4 中的任意两个以上可以相互结合,且结合的基团可以形成环。作为实例, R_1 可以与 R_2 结合, R_3 可以与 R_4 结合,且 R_2 可以与 R_3 或 R_4 结合。

[0095] 下面对 R_1 至 R_4 的细节进行说明。 R_1 至 R_4 可以为相同种类的基团或可以为相互不同的基团。 R_1 至 R_4 中的任意两个或三个可以为相同种类的基团。

[0096] R_1 至 R_4 的各自种类没有特别限制,只要 R_1 至 R_4 各自为氢基团、卤素基团、一价烃基、一价卤代烃基、一价含氧烃基和一价卤代含氧烃基中的一种即可。为此的一个原因在于,因为在这种情况下, X 具有一个或多个碳碳双键($>C=CR_1R_2$),可以获得上述优点而与 R_1 至 R_4 的种类无关。

[0097] 卤素基团是例如氟基团($-F$)、氯基团($-Cl$)、溴基团($-Br$)、碘基团($-I$)等中的一种或多种。特别地,氟基团是优选的,因为由此可以获得更高的效果。

[0098] “一价烃基”是用于指由 C 和 H 构成的一价基团的一般名称,且可以具有直链结构或具有一个或多个侧链的支链结构。一价烃基的实例包括碳数为 1 以上至 12 以下的烷基基团,碳数为 2 以上至 12 以下的烯基基团,碳数为 2 以上至 12 以下的炔基基团,碳数为 6 以上至 18 以下的芳基基团,碳数为 3 以上至 18 以下的环烷基基团。为此的一个原因在于,由此在确保不饱和环状碳酸酯的溶解性、相容性等的同时获得上述优点。

[0099] 烷基基团的更具体实例包括甲基基团($-\text{CH}_3$)、乙基基团($-\text{C}_2\text{H}_5$)和丙基基团($-\text{C}_3\text{H}_7$)。烯基基团的实例包括乙烯基基团($-\text{CH}=\text{CH}_2$)和烯丙基基团($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$)。炔基基团的实例包括乙炔基基团($-\text{C}\equiv\text{CH}$)。芳基基团的实例包括苯基基团和萘基基团。环烷基基团的实例包括环丙基基团、环丁基基团、环戊基基团、环己基基团、环庚基基团和环辛基基团。

[0100] “一价含氧烃基”是用于指由 O 与 C 和 H 一起构成的一价基团的一般名称。一价含氧烃基的实例包括碳数为 1 以上至 12 以下的烷氧基基团。为此的一个原因在于,由此在确保不饱和环状碳酸酯的溶解性、相容性等的同时获得上述优点。烷氧基基团的更具体实例包括甲氧基基团($-\text{OCH}_3$)和乙氧基基团($-\text{OC}_2\text{H}_5$)。

[0101] 应注意, R1 至 R4 各自可以为通过将作为 R1 至 R4 的候选者提及的基团系列中的两种或更多种结合,使得整个价态变为一价而获得的基团。其实例包括通过将烷基基团与芳基基团结合而获得的基团、和通过将烷基基团与环烷基基团结合而获得的基团。通过将烷基基团与芳基基团结合而获得的基团的更具体实例包括苄基基团。

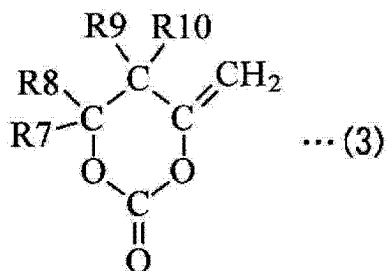
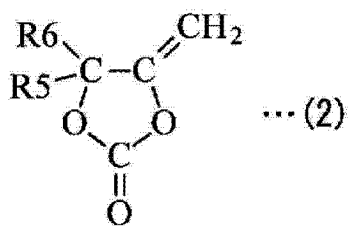
[0102] “一价卤代烃基”通过用卤素基团取代(卤代)上述一价烃基中的部分或全部氢基团($-\text{H}$)中的每一个而获得。类似地,“一价卤代含氧烃基”通过用卤素基团取代上述一价含氧烃基中的部分或全部氢基团中的每一个而获得。在任一种情况下,取代氢基团的卤素基团的种类都与上述卤素基团的种类类似。

[0103] 例如,一价卤代烃基的实例包括通过对上述烷基基团等进行卤代而获得的基团。即,一价卤代烃基是通过用卤素基团取代上述烷基基团等中的部分或全部氢基团中的每一个而获得的基团。通过对烷基基团等进行卤代而获得的基团的更具体实例包括三氟甲基基团($-\text{CF}_3$)和五氟乙基基团($-\text{C}_2\text{F}_5$)。此外,一价卤代含氧烃基的实例包括通过用卤素基团取代上述烷氧基基团等中的部分或全部氢基团中的每一个而获得的基团。通过对烷氧基基团等进行卤代而获得的基团的更具体实例包括三氟甲氧基基团($-\text{OCF}_3$)和五氟乙氧基基团($-\text{OC}_2\text{F}_5$)。

[0104] 应注意, R1 至 R4 各自可以为除了上述基团以外的基团。具体地, R1 至 R4 各自可以为例如上述基团的任一种的衍生物。衍生物通过向上述基团的每一种中引入一个或多个取代基而获得。取代基的种类可以是任意的。

[0105] 特别地,不饱和环状碳酸酯优选由下式(2)或下式(3)表示。为此的一个原因在于,在这种情况下,获得上述优点,且这种化合物易于合成。

[0106]



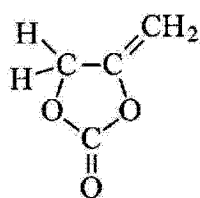
[0107] 在式(2)和(3)中, R5至R10各自为氢基团、卤素基团、一价烃基、一价卤代烃基、一价含氧烃基和一价卤代含氧烃基中的一种。R5和R6可以相互结合。R7至R10中的任意两种以上可以相互结合。

[0108] 关注式(1)和式(2)之间的关系, 由式(2)表示的不饱和环状碳酸酯具有对应于 $>C=CR_1R_2$ 的一个不饱和基团($>C=CH_2$)和对应于 $>CR_3R_4$ 的一个饱和基团($>CR_5R_6$)作为式(1)中的X。相反, 关注式(1)和(3)之间的关系, 由式(3)表示的不饱和环状碳酸酯具有对应于 $>C=CR_1R_2$ 的一个不饱和基团($>C=CH_2$)和对应于 $>CR_3R_4$ 的两个饱和基团($>CR_7R_8$ 和 $>CR_9R_{10}$)作为X。然而, 上述一个不饱和基团和上述两个饱和基团以 $>CR_7R_8$ 、 $>CR_9R_{10}$ 和 $>C=CH_2$ 的顺序结合。

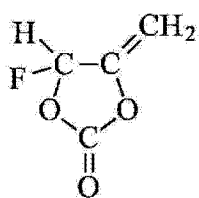
[0109] 式(2)中的R5和R6和式(3)中的R7至R10的细节与式(1)中的R1至R4的细节类似, 因此将省略其说明。

[0110] 不饱和环状碳酸酯的具体实例包括由下式(1-1)至下式(1-56)表示的化合物。这种不饱和环状碳酸酯包括几何异构体。然而, 不饱和环状碳酸酯的具体实例不限于式(1-1)至式(1-56)中列出的化合物。

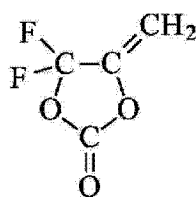
[0111]



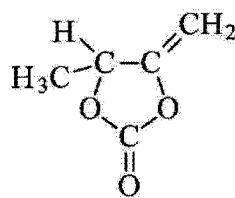
(1-1)



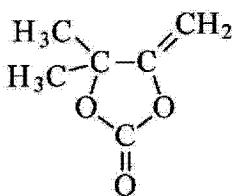
(1-2)



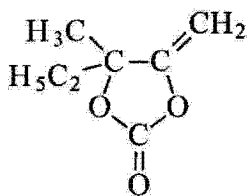
(1-3)



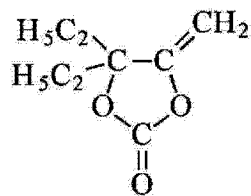
(1-4)



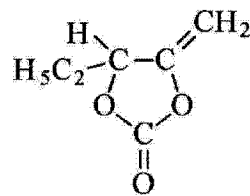
(1-5)



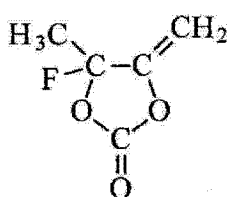
(1-6)



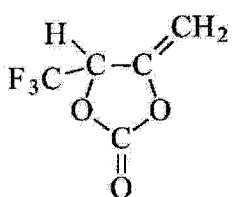
(1-7)



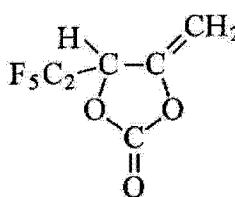
(1-8)



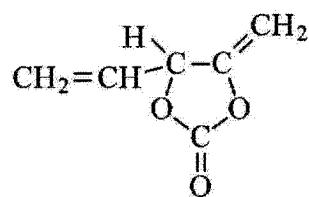
(1-9)



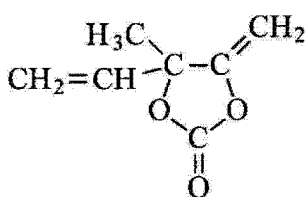
(1-10)



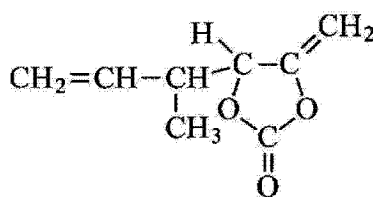
(1-11)



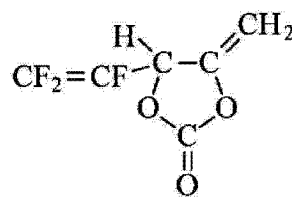
(1-12)



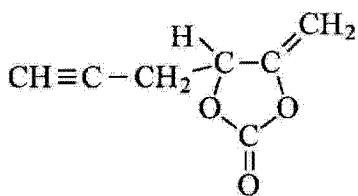
(1-13)



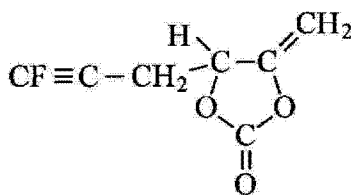
(1-14)



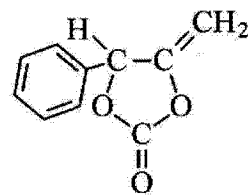
(1-15)



(1-16)

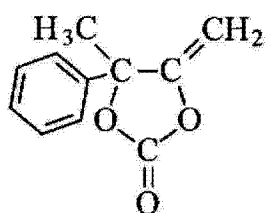


(1-17)

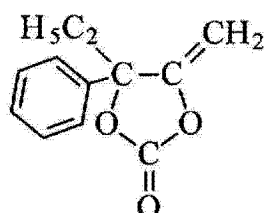


(1-18)

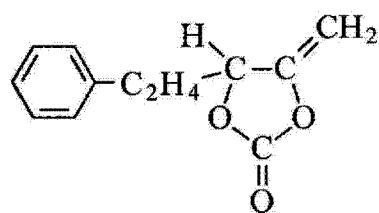
[0112]



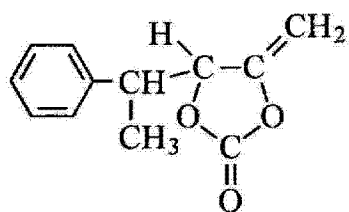
(1-19)



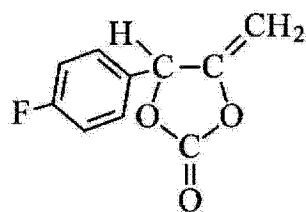
(1-20)



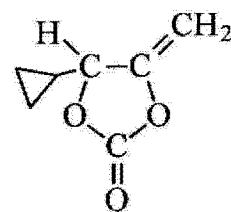
(1-21)



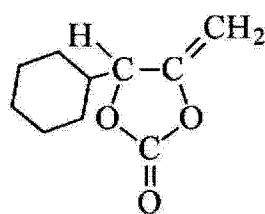
(1-22)



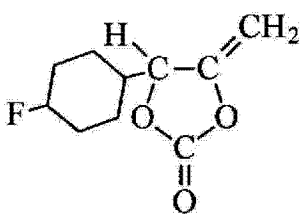
(1-23)



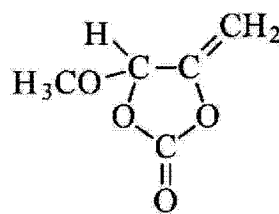
(1-24)



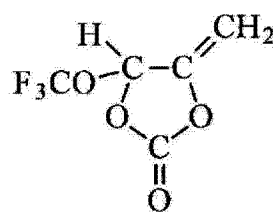
(1-25)



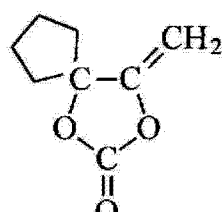
(1-26)



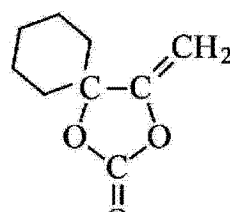
(1-27)



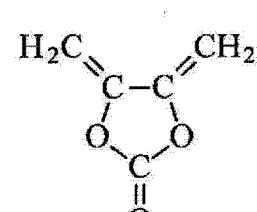
(1-28)



(1-29)

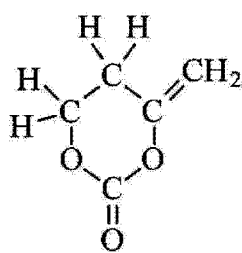


(1-30)

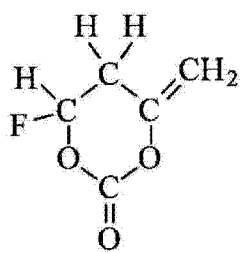


(1-31)

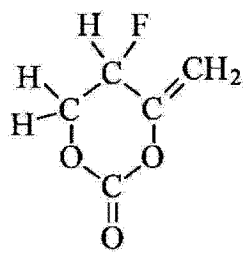
[0113]



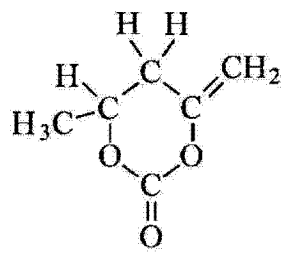
(1-32)



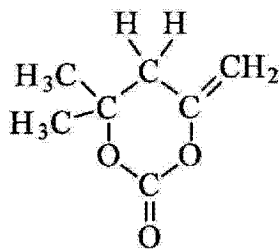
(1-33)



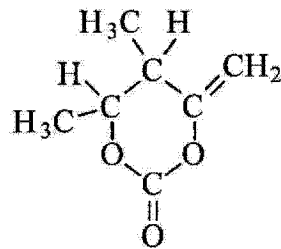
(1-34)



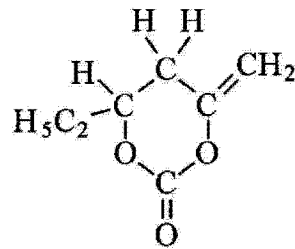
(1-35)



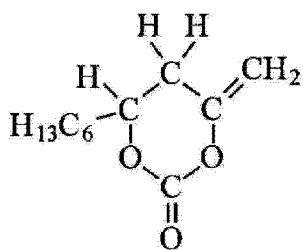
(1-36)



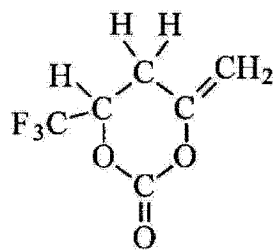
(1-37)



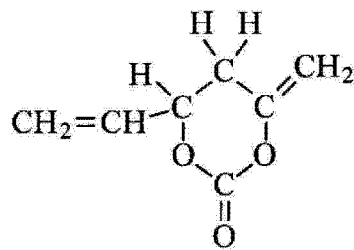
(1-38)



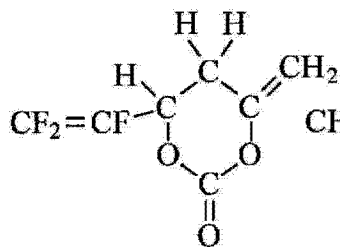
(1-39)



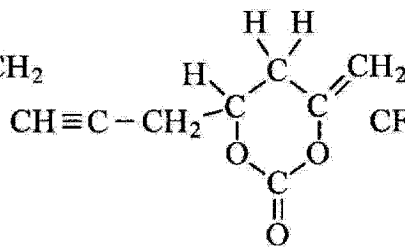
(1-40)



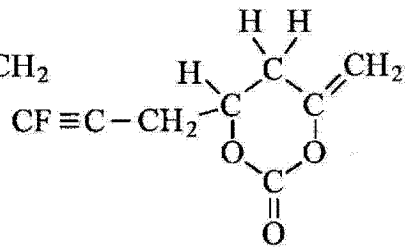
(1-41)



(1-42)

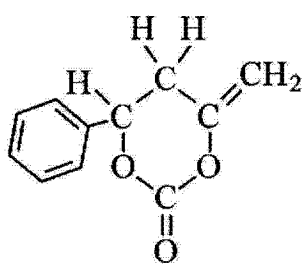


(1-43)

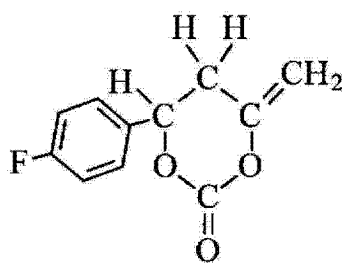


(1-44)

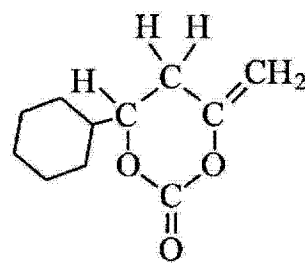
[0114]



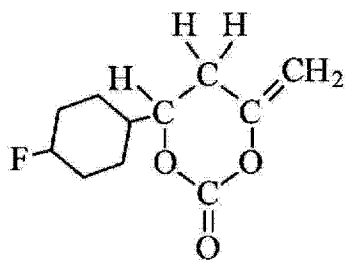
(1-45)



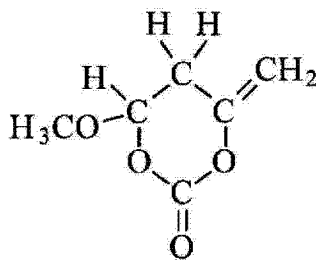
(1-46)



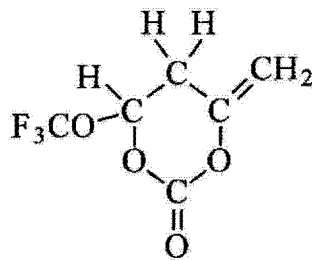
(1-47)



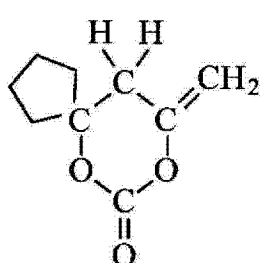
(1-48)



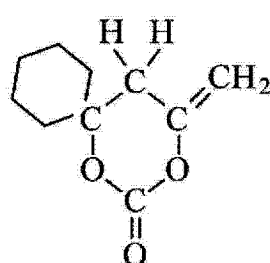
(1-49)



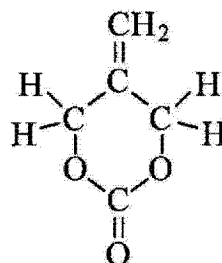
(1-50)



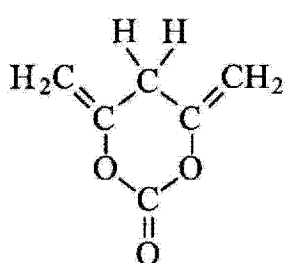
(1-51)



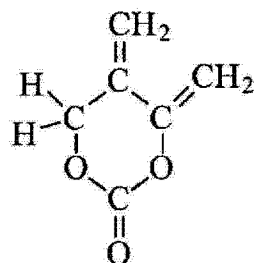
(1-52)



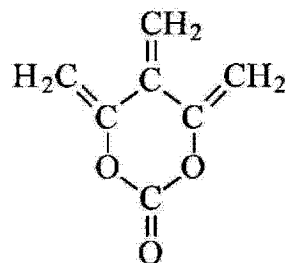
(1-53)



(1-54)



(1-55)



(1-56)

[0115] 特别地,对应于式(2)的式(1-1)等或对应于式(3)的式(1-32)等是优选的,因为由此可以获得更高的效果。

[0116] 尽管不饱和环状碳酸酯在电解液中的含量没有特别限制,但是特别地,其含量优选为 0.01wt% 以上至 10wt% 以下,更优选 1wt% 以上至 5wt% 以下,因为由此可以获得更高的效果。

[0117] 用于电解液中的溶剂包括一种或多种非水溶剂如有机溶剂(除了上述不饱和环状碳酸酯之外)。

[0118] 非水溶剂的实例包括环状碳酸酯、链状碳酸酯、内酯、链状羧酸酯和腈,因为由此获得优异的电池容量、优异的循环特性、优异的保存特性等。环状碳酸酯的实例包括碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯和碳酸亚丁酯。链状碳酸酯的实例包括碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯和碳酸甲丙酯。内酯的实例包括 γ -丁内酯和 γ -戊内酯。羧酸酯的实例包括乙酸甲

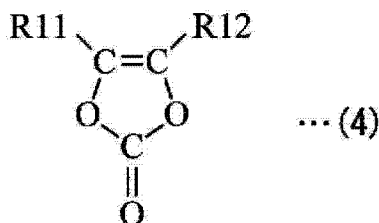
酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯、异丁酸甲酯、三甲基乙酸甲酯和三甲基乙酸乙酯。腈的实例包括乙腈、戊二腈、己二腈、甲氧基乙腈和 3- 甲氧基丙腈。

[0119] 除此以外,非水溶剂可以为 1, 2- 二甲氧基乙烷、四氢呋喃、2- 甲基四氢呋喃、四氢吡喃、1, 3- 二氧戊环、4- 甲基 -1, 3- 二氧戊环、1, 3- 二噁烷、1, 4- 二噁烷、N, N- 二甲基甲酰胺、N- 甲基吡咯烷酮、N- 甲基噁唑烷酮、N, N'- 二甲基咪唑烷酮、硝基甲烷、硝基乙烷、环丁砜、磷酸三甲酯和二甲亚砜。由此,获得了类似的优点。

[0120] 特别地,碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯和碳酸甲乙酯中的一种或多种是优选的,因为由此获得了更优异的电池特性、更优异的循环特性、更优异的保存特性等。在这种情况下,高粘度(高介电常数)溶剂(例如,比介电常数 $\epsilon \geq 30$)如碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯与低粘度溶剂(例如粘度 $\leq 1\text{mPa} \cdot \text{s}$)如碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯的组合是更优选的。为此的一个原因在于,提高了电解质盐的离解性能和离子迁移率。

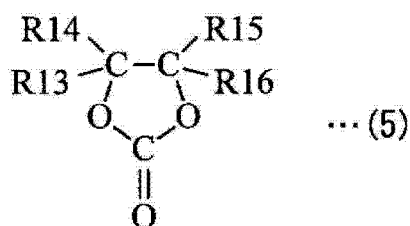
[0121] 特别地,溶剂优选包含由下式(4)和下式(5)表示的其他不饱和环状碳酸酯中的一种或多种。为此的一个原因在于,在充放电时,主要在负极 22 的表面上形成稳定的保护膜,因此,抑制了电解液的分解反应。R11 和 R12 可以为相同种类的基团,或者可以为相互不同的基团。此外, R13 至 R16 可以为相同种类的基团,或者可以为相互不同的基团。或者, R13 至 R16 的一部分可以为相同种类的基团。其他不饱和环状碳酸酯在溶剂中的含量没有特别限制,且例如为 0.01wt% 以上至 10wt% 以下。然而,其他不饱和环状碳酸酯的具体实例不限于后述化合物。

[0122]



[0123] 在式(4)中, R11 和 R12 各自为氢基团和烷基基团中的一种。

[0124]



[0125] 在式(5)中, R13 至 R16 各自为氢基团、烷基基团、乙烯基基团和烯丙基基团中的一种。R13 至 R16 中的一种或多种各自为乙烯基基团或烯丙基基团。

[0126] 由式(4)表示的其他不饱和环状碳酸酯为碳酸亚乙烯酯基化合物(碳酸亚乙烯酯类化合物, vinylene-carbonate-based compound)。R11 和 R12 各自的种类没有特别限制,只要 R11 和 R12 各自为氢基团和烷基基团中的一种即可。烷基基团的实例包括甲基基团和乙基基团,且烷基基团的碳数优选为 1 以上至 12 以下,因为由此获得了优异的溶解性和优异的相容性。碳酸亚乙烯酯基化合物的具体实例包括碳酸亚乙烯酯(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

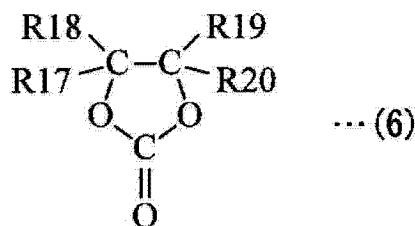
(4-乙基-1,3-二氧杂环戊烯-2-酮)、4,5-二甲基-1,3-二氧杂环戊烯-2-酮和4,5-二乙基-1,3-二氧杂环戊烯-2-酮。应注意, R11和R12各自可以为通过用卤素基团取代烷基基团中的部分或全部氢基团中的每一个而获得的基团。在这种情况下, 碳酸亚乙烯酯基化合物的具体实例包括4-氟-1,3-二氧杂环戊烯-2-酮和4-三氟甲基-1,3-二氧杂环戊烯-2-酮。特别地, 碳酸亚乙烯酯是优选的, 因为碳酸亚乙烯酯易于获得, 并且提供高效果。

[0127] 由式(5)表示的其他不饱和环状碳酸酯是碳酸乙烯基亚乙酯基化合物。R13至R16各自的种类没有特别限制, 只要在R13至R16中的一种或多种为乙烯基基团和烯丙基基团的每一种的情况下, R13至R16各自为氢基团、烷基基团、乙烯基基团和烯丙基基团中的一种即可。烷基基团的种类和碳数与R11和R12类似。碳酸乙烯基亚乙酯基化合物的具体实例包括碳酸乙烯基亚乙酯(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-酮和4,5-二乙烯基-1,3-二氧戊环-2-酮。特别地, 碳酸乙烯基亚乙酯是优选的, 因为碳酸乙烯基亚乙酯易于获得, 且提供高效果。不用说, R13至R16全部可以为乙烯基基团或烯丙基基团。或者, R13至R16中的一部分可以为乙烯基基团, 且它们中的其他可以为烯丙基基团。

[0128] 应注意, 其他不饱和环状碳酸酯可以为由式(4)和式(5)表示的化合物, 或者可以为具有苯环的邻苯二酚碳酸酯。

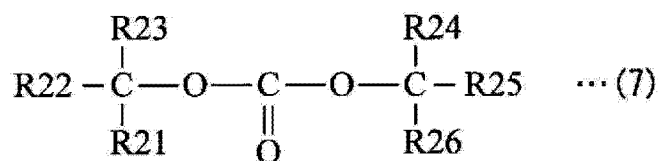
[0129] 此外, 溶剂优选包含由下式(6)和下式(7)表示的卤代碳酸酯中的一种或多种。为此的一个原因在于, 在充放电时主要在负极22的表面上形成稳定的保护膜, 因此, 抑制了电解液的分解反应。由式(6)表示的卤代碳酸酯是具有一个或多个卤素作为构成元素的环状碳酸酯(卤代环状碳酸酯)。由式(7)表示的卤代碳酸酯是具有一个或多个卤素作为构成元素的链状碳酸酯(卤代链状碳酸酯)。R17至R20可以为相同种类的基团, 或者可以为相互不同的基团。或者, R17至R20的一部分可以为相同种类的基团。同样适用于R21至R26。尽管卤代碳酸酯在溶剂中的含量没有特别限制, 但是其含量例如为0.01wt%以上至50wt%以下。然而, 卤代碳酸酯的具体实例不限于下述化合物。

[0130]



[0131] 在式(6)中, R17至R20各自为氢基团、卤素基团、烷基基团和卤代的烷基基团中的一种。R17至R20中的一种或多种各自为卤素基团和卤代的烷基基团中的每一种。

[0132]



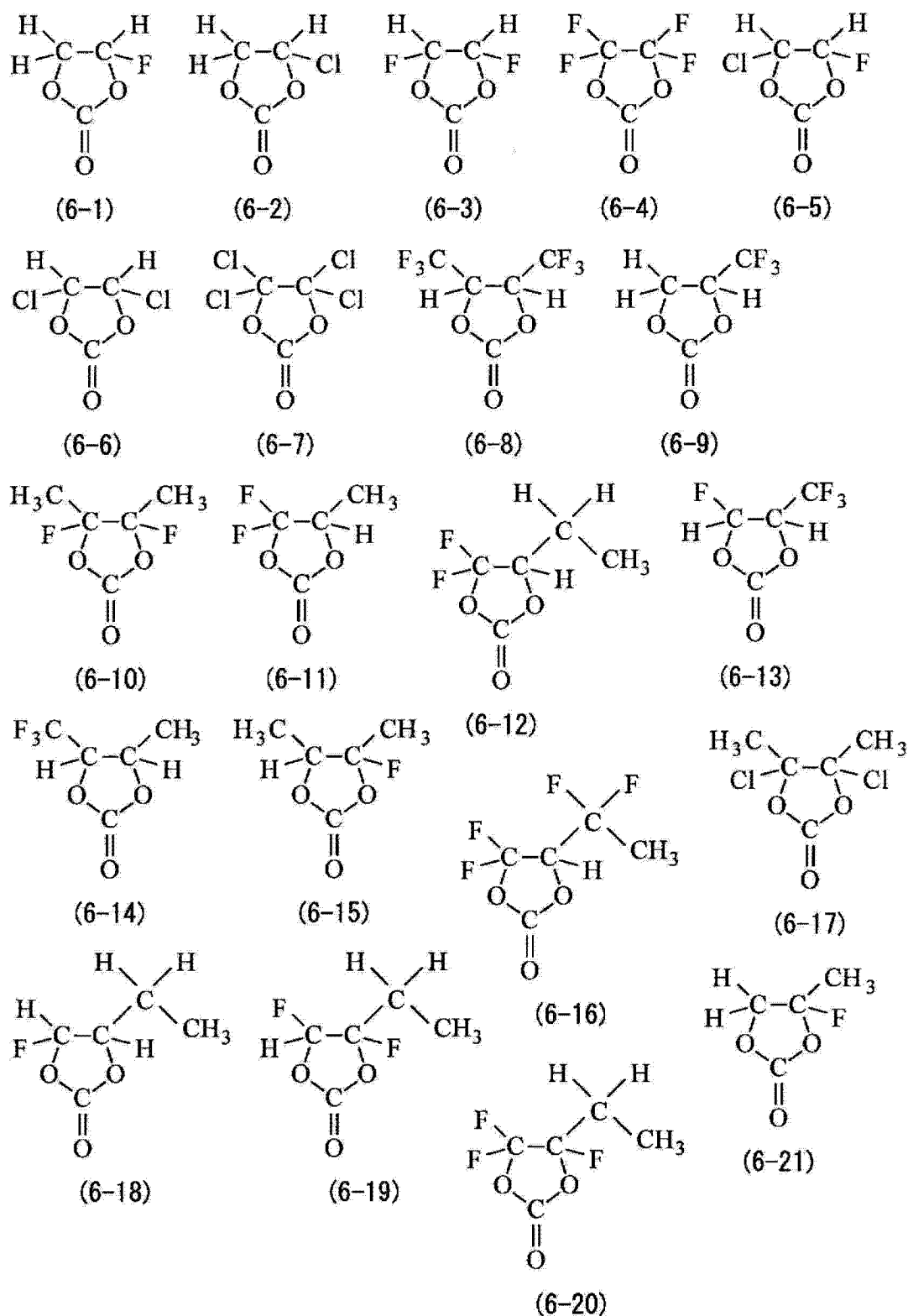
[0133] 在式(7)中, R21至R26各自为氢基团、卤素基团、烷基基团和卤代的烷基基团中的

一种。R21 至 R26 中的一种或多种各自为卤素基团或卤代的烷基基团。

[0134] 尽管卤素的种类没有特别限制,但是特别地,氟(F)、氯(Cl)或溴(Br)是优选的,且氟是更优选的,因为与其他卤素相比,由此获得了更高的效果。然而,卤素的数目更优选为 2 而不是 1,且进一步可以为 3 以上。为此的一个原因在于,因为由此提高了形成保护膜的能力,所以形成了更加牢固和稳定的保护膜。

[0135] 卤代的环状碳酸酯的实例包括由下式(6-1)至下式(6-21)表示的化合物。这种化合物包括几何异构体。特别地,由式(6-1)表示的 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮或由式(6-3)表示的 4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮是优选的,且后一种碳酸酯是更优选的。此外,作为 4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮,反式异构体是比顺式异构体更优选的,因为反式异构体易于获得且提供高效果。卤代链状碳酸酯的实例包括碳酸氟甲基甲基酯、碳酸双(氟甲基)酯和碳酸二氟甲基甲基酯。

[0136]



[0137] 此外,溶剂优选包含磺内酯(环状磺酸酯),因为由此更加提高了电解液的化学稳定性。磺内酯的实例包括丙烷磺内酯和丙烯磺内酯。尽管磺内酯在溶剂中的含量没有特别限制,但是例如磺内酯含量为 0.5wt% 以上至 5wt% 以下。磺内酯的具体实例不限于上述化合物,且可以使用其他化合物。

[0138] 此外,溶剂优选包含酸酐,因为由此进一步提高了电解液的化学稳定性。酸酐的实例包括羧酸酐、二磺酸酐和羧酸磺酸酐。羧酸酐的实例包括琥珀酸酐、戊二酸酐和马来酸

酐。二磺酸酐的实例包括乙烷二磺酸酐和丙烷二磺酸酐。羧酸磺酸酐的实例包括磺基苯甲酸酐、磺基丙酸酐和磺基丁酸酐。尽管酸酐在溶剂中的含量没有特别限制,但是例如其含量为 0.5wt% 以上至 5wt% 以下。然而,酸酐的具体实例不限于上述化合物。

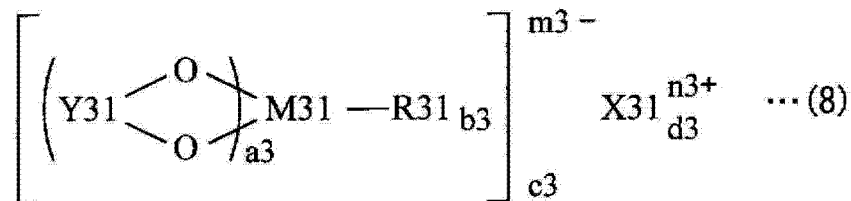
[0139] 用于电解液的电解质盐可包括例如一种或多种盐如锂盐。然而,电解质盐可包括例如除了锂盐以外的盐(例如,除了锂盐以外的轻金属盐)。

[0140] 锂盐的实例包括六氟磷酸锂(LiPF_6)、四氟硼酸锂(LiBF_4)、高氯酸锂(LiClO_4)、六氟砷酸锂(LiAsF_6)、四苯基硼酸锂($\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$)、甲磺酸锂(LiCH_3SO_3)、三氟甲磺酸锂(LiCF_3SO_3)、四氯铝酸锂(LiAlCl_4)、六氟硅酸二锂(Li_2SiF_6)、氯化锂(LiCl)和溴化锂(LiBr)。由此,获得了优异的电池容量、优异的循环特性、优异的保存特性等。然而,锂盐的具体实例不限于上述化合物,且可以是其他化合物。

[0141] 特别地, LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 和 LiAsF_6 中的一种或多种是优选的,且 LiPF_6 是更优选的,因为由此降低了内阻,且因此获得更高的效果。

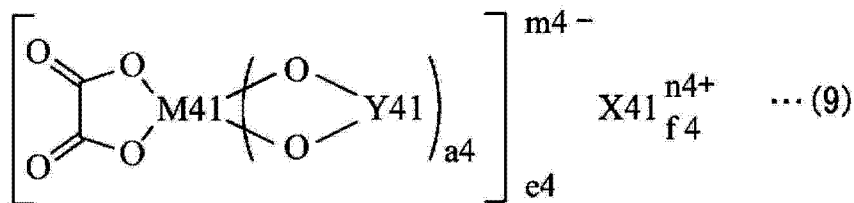
[0142] 特别地,电解质盐优选包含由下式(8)至下式(10)表示的化合物中的一种或多种,因为由此获得了更高的效果。应注意, R_{31} 和 R_{33} 可以为相同种类的基团,或者可以为相互不同的基团。同样适用于 R_{41} 至 R_{43} 、 R_{51} 和 R_{52} 。然而,由式(8)至式(10)表示的化合物的具体实例不限于后述化合物。

[0143]



[0144] 在式(8)中, X_{31} 是长周期型元素周期表中的 1 族元素、2 族元素和 A1 中的一种。 M_{31} 是长周期型元素周期表中的过渡金属、13 族元素、14 族元素和 15 族元素中的一种。 R_{31} 是卤素基团。 Y_{31} 是 $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_{32}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{CR}_{33}_2-$ 和 $-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-$ 中的一种。 R_{32} 是亚烷基基团、卤代的亚烷基基团、亚芳基基团和卤代的亚芳基基团中的一种。 R_{33} 是烷基基团、卤代的烷基基团、芳基基团和卤代的芳基基团中的一种。 a_3 是整数 1 以上至 4 以下中的一种。 b_3 是整数 0、2 和 4 之一。 c_3 、 d_3 、 m_3 和 n_3 各自为整数 1 以上至 3 以下中的一种。

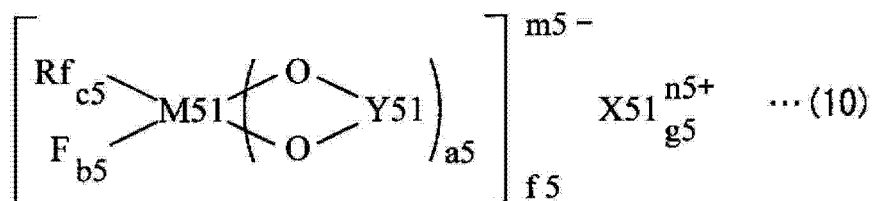
[0145]



[0146] 在式(9)中, X_{41} 是长周期型元素周期表中的 1 族元素和 2 族元素中的一种。 M_{41} 是长周期型元素周期表中的过渡金属、13 族元素、14 族元素和 15 族元素中的一种。 Y_{41} 是 $-\text{C}(=\text{O})-(\text{CR}_{41}_2)_{b4}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{R}_{43}_2\text{C}-(\text{CR}_{42}_2)_{c4}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{R}_{43}_2\text{C}-(\text{CR}_{42}_2)_{c4}-\text{CR}_{43}_2-$ 、 $-\text{R}_{43}_2\text{C}-(\text{CR}_{42}_2)_{c4}-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-(\text{CR}_{42}_2)_{d4}-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、和 $-\text{C}(=\text{O})-(\text{CR}_{42}_2)_{d4}-\text{S}(=\text{O})_2-$ 中的一种。 R_{41} 和 R_{43} 各自为氢基团、烷基基团、卤素基团和卤代的烷基基团中的一种。 R_{41} 中的一种或多种和 R_{43} 中的一种或多种各自为卤素基团或卤代的烷基基团。

R42 为氢基团、烷基基团、卤素基团和卤代的烷基基团中的一种。a4、e4 和 n4 各自为整数 1 和 2 之一。b4 和 d4 各自为整数 1 以上至 4 以下中的一种。c4 为整数 0 以上至 4 以下中的一种。f4 和 m4 各自为整数 1 以上至 3 以下中的一种。

[0147]

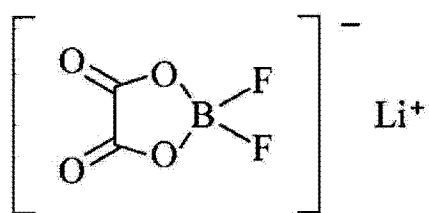


[0148] 在式(10)中, X51 是长周期型元素周期表中的 1 族元素和 2 族元素中的一种。M51 是长周期型元素周期表中的过渡金属、13 族元素、14 族元素和 15 族元素中的一种。Rf 是碳数为 1 以上至 10 以下的氟代烷基基团和碳数为 1 以上至 10 以下的氟代芳基基团中的一种。Y51 是 $-\text{C}(=\text{O})-(\text{CR51}_2)_{d5}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{R52}_2\text{C}-(\text{CR51}_2)_{d5}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{R52}_2\text{C}-(\text{CR51}_2)_{d5}-\text{CR52}_2-$ 、 $-\text{R52}_2\text{C}-(\text{CR51}_2)_{d5}-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-(\text{CR51}_2)_{e5}-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、和 $-\text{C}(=\text{O})-(\text{CR51}_2)_{e5}-\text{S}(=\text{O})_2-$ 中的一种。R51 是氢基团、烷基基团、卤素基团和卤代的烷基基团中的一种。R52 是氢基团、烷基基团、卤素基团和卤代的烷基基团中的每一种, 且它们的一种或多种各自为卤素基团或卤代的烷基基团。a5、f5 和 n5 各自为整数 1 和 2 之一。b5、c5 和 e5 各自为整数 1 以上至 4 以下中的一种。d5 是整数 0 以上至 4 以下中的一种。g5 和 m5 各自为整数 1 以上至 3 以下中的一种。

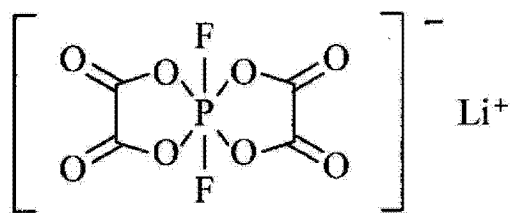
[0149] 应注意, 1 族元素包括 H、Li、Na、K、Rb、Cs 和 Fr。2 族元素包括 Be、Mg、Ca、Sr、Ba 和 Ra。13 族元素包括 B、Al、Ga、In 和 Tl。14 族元素包括 C、Si、Ge、Sn 和 Pb。15 族元素包括 N、P、As、Sb 和 Bi。

[0150] 由式(8)表示的化合物的实例包括由式(8-1)至式(8-6)表示的化合物。由式(9)表示的化合物的实例包括由式(9-1)至式(9-8)表示的化合物。由式(10)表示的化合物的实例包括由式(10-1)表示的化合物。

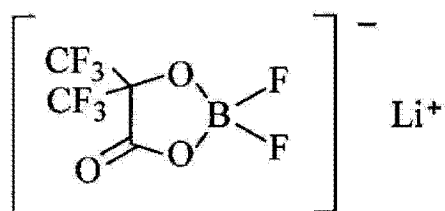
[0151]



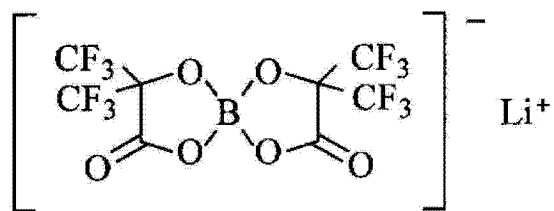
(8-1)



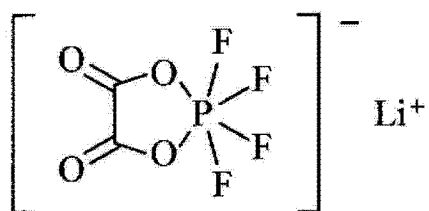
(8-2)



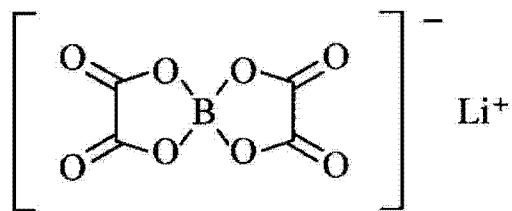
(8-3)



(8-4)

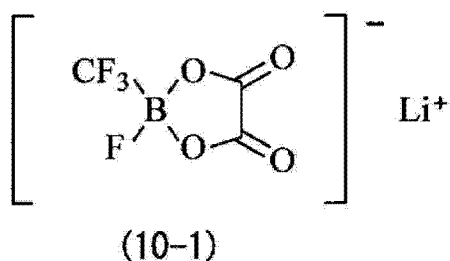
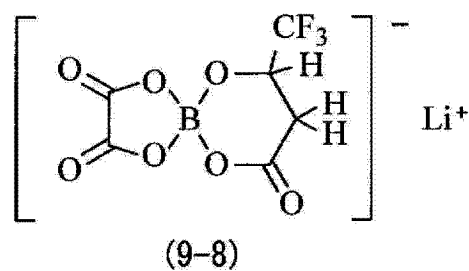
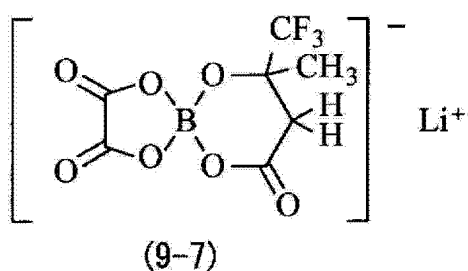
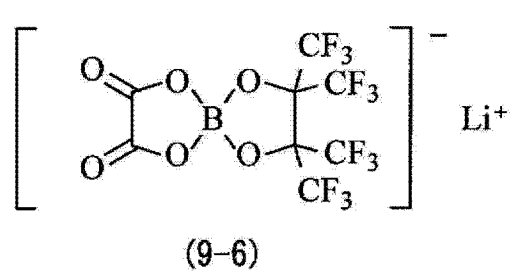
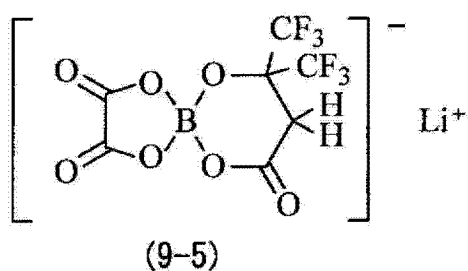
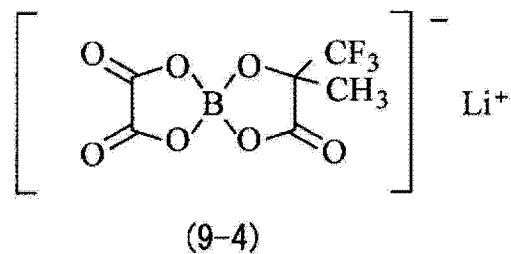
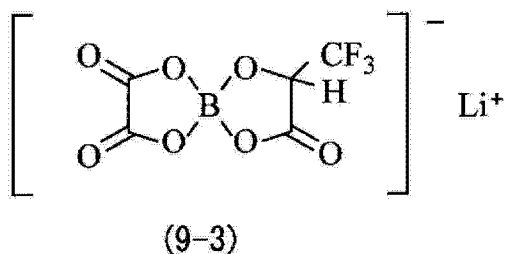
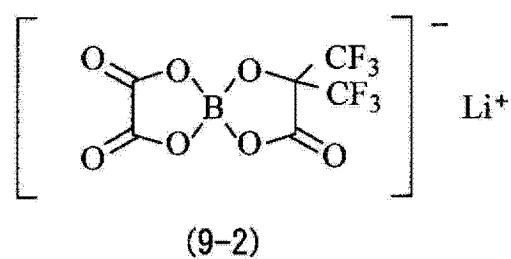
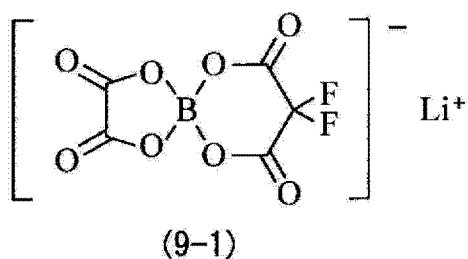


(8-5)



(8-6)

[0152]

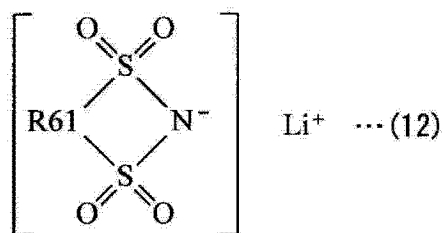


[0153] 此外,电解质盐优选包含由下式(11)至下式(13)表示的化合物中的一种或多种,因为由此获得了更高的效果。应注意, m 和 n 可以为相同的值或者相互不同的值。同样适用于 p、q 和 r。然而,由式(11)至式(13)表示的化合物的具体实例不限于下述化合物。

[0154] $\text{LiN}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)\dots$ (11)

[0155] 在式(11)中, m 和 n 各自为等于或大于 1 的整数。

[0156]



[0157] 在式(12)中, R61 碳数为 2 以上至 4 以下的直链或支链全氟亚烷基基团。

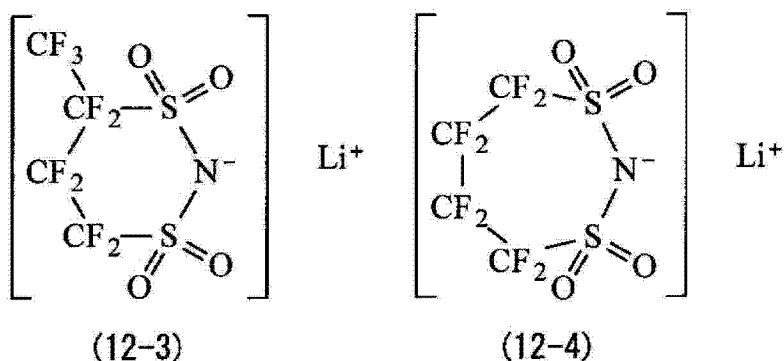
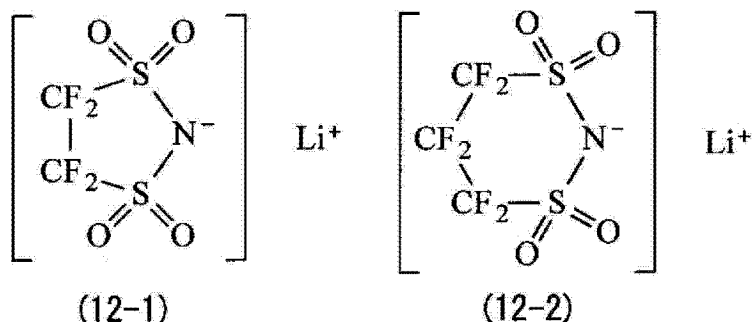
[0158] $\text{LiC}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)(\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2)(\text{C}_r\text{F}_{2r+1}\text{SO}_2)\dots$ (13)

[0159] 在式(13)中, p、q、和 r 各自为等于或大于 1 的整数。

[0160] 由式(11)表示的化合物为链状酰亚胺化合物。其实例包括双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、双(五氟乙磺酰基)酰亚胺锂($\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$)、(三氟甲磺酰基)(五氟乙磺酰基)酰亚胺锂($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$)、(三氟甲磺酰基)(七氟丙磺酰基)酰亚胺锂($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)$)和(三氟甲磺酰基)(九氟丁磺酰基)酰亚胺锂($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$)。

[0161] 由式(12)表示的化合物是环状酰亚胺化合物。其实例包括由式(12-1)至(12-4)表示的化合物。

[0162]



[0163] 由式(13)表示的化合物是链状甲基化物化合物。其实例包括三(三氟甲磺酰基)甲基化锂($\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$)。

[0164] 尽管电解质盐的含量没有特别限制,但是特别地,其相对于溶剂的含量优选为 0.3mol/kg 以上至 3.0mol/kg 以下,因为由此可以获得高离子传导率。

[0165] [二次电池的运行]

[0166] 在二次电池中,例如,在充电时,通过电解液将从正极 21 提取的锂离子插入到负极 22 中。此外,在放电时,通过电解液将从负极 22 提取的锂离子插入到正极 21 中。

[0167] [二次电池的制造方法]

[0168] 二次电池例如通过下列程序制造。

[0169] 首先,制造正极 21。将正极活性物质与根据需要的正极粘合剂、正极导电剂等混合以制备正极混合物。然后,将所述正极混合物分散在有机溶剂等中以获得糊膏状正极混合物浆料。随后,利用所述正极混合物浆料涂布正极集电体 21A 的两个表面,将其干燥以形成正极活性物质层 21B。在这种情况下,可以仅在正极集电体 21A 的一个表面上形成正极活性物质层 21B。然后,在根据需要加热的同时,通过使用辊压机等对所述正极活性物质层 21B 进行压缩成型。在这种情况下,可以将压缩成型重复几次。

[0170] 此外,通过与上述正极 21 类似的程序制造负极 22。将包含碳材料的负极活性物质与包含丁苯橡胶的负极粘合剂和根据需要的其他材料如负极导电剂和增稠剂混合以制备负极混合物,然后,将其分散在有机溶剂等中以形成糊膏状负极混合物浆料。随后,利用所述负极混合物浆料涂布负极集电体 22A 的一个表面或两个表面,并将其干燥以形成负极活性物质层 22B。然后,根据需要对所述负极活性物质层 22B 进行压缩成型。

[0171] 此外,在将电解质盐分散在溶剂中之后,将不饱和环状碳酸酯添加到其中以制备电解液。

[0172] 最后,通过使用正极 21 和负极 22 来对二次电池进行组装。通过使用焊接法等将正极引线 25 连接至正极集电体 21A,并通过使用焊接法等将负极引线 26 连接至负极集电体 22A。随后,利用其间的隔膜 23 对正极 21 和负极 22 进行层压,并将它们螺旋卷绕,由此制造螺旋卷绕电极体 20。然后,将中心销 24 插入到螺旋卷绕电极体的中心。随后,将螺旋卷绕电极体 20 夹在一对绝缘板 12 和 13 之间,并将其容纳在电池壳 11 中。在这种情况下,通过使用焊接法等将正极引线 25 的末端连接至安全阀机构 15,并通过使用焊接法等将负极引线 26 的末端连接至电池壳 11。随后,将电解液注入到电池壳 11 内,并利用电解液浸渍隔膜 23。随后,在电池壳 11 的开放端部处,通过用垫圈 17 堵塞而将电池盖 14、安全阀机构 15 和 PTC 装置 16 固定。

[0173] [二次电池的功能和效果]

[0174] 根据圆柱型二次电池,负极 22 的负极活性物质层 22B 包含碳材料和丁苯橡胶,且电解液包含不饱和环状碳酸酯。在这种情况下,如上所述,与负极活性物质层 22B 包含其他材料如聚偏二氟乙烯而不是丁苯橡胶的情况中相比,提高了电解液的化学稳定性。因此,抑制了由碳材料的反应性引起的电解液的分解反应。因此,即使对二次电池进行充放电或者存储,电解液也不太可能分解,且和因此,可以获得优异的电池特性。

[0175] 特别地,在通过 X 射线衍射法测得的碳材料的(002)面的面间距(d_{002})等于或小于 0.34nm 的情况下,可以获得更高的效果。此外,在不饱和环状碳酸酯在电解液中的含量为 0.01wt% 以上至 10wt% 以下的情况下,可以获得更高的效果。此外,在不饱和环状碳酸酯为由式(1-1)至式(1-56)表示的化合物中的一种,且特别地,为由式(2)表示的化合物或由式(3)表示的化合物的情况下,可以获得更高的效果。除此以外,当包含碳材料和丁苯橡胶的负极活性物质层 22B 的厚度为 20 μm 以上时,可以获得更高的效果。

[0176] [1-2. 层压膜型]

[0177] 图 3 示出了根据本发明实施方式的另一种二次电池的分解透视构造。图 4 示出了沿图 3 中所示的螺旋卷绕电极体 30 的线 IV-IV 所截取的放大横截面图。在下列说明中,根

据需要使用上述圆柱型二次电池的要素。

[0178] [二次电池的总体构造]

[0179] 此处所述的二次电池是例如所谓的层压膜型锂离子二次电池。在所述二次电池中,将螺旋卷绕电极体 30 容纳在膜状外包装构件 40 中。在螺旋卷绕电极体 30 中,通过其间的隔膜 35 和电解质层 36 对正极 33 和负极 34 进行层压,并将其螺旋卷绕。将正极引线 31 连接至正极 33,并将负极引线 32 连接至负极 34。通过保护带 37 保护螺旋卷绕电极体 30 的最外周部。

[0180] 例如,正极引线 31 和负极引线 32 在相同方向上从外包装构件 40 的内部引出至外部。正极引线 31 由例如导电材料如铝制成,且负极引线 32 由例如导电材料如铜、镍和不锈钢制成。这些导电材料为例如薄板状或网状。

[0181] 外包装构件 40 是其中例如依次层压熔融粘合层、金属层和表面保护层的层压膜。在层压膜中,例如,通过熔融粘合将两个膜的熔融粘合层的相应外周部相互粘合,从而使得熔融粘合层和螺旋卷绕电极体 30 相互相对。两个膜可以通过胶粘剂等相互粘合。熔融粘合层的实例包括由聚乙烯、聚丙烯等制成的膜。金属层的实例包括铝箔。表面保护层的实例包括由尼龙、聚对苯二甲酸乙二醇酯等制成的膜。

[0182] 特别地,作为外包装构件 40,其中依次层压聚乙烯膜、铝箔和尼龙膜的铝层压膜是优选的。然而,所述外包装构件 40 可以由具有其他层压结构的层压膜、聚合物膜如聚丙烯、或金属膜制成。

[0183] 将用于防止外部空气侵入的胶粘膜 41 插入到外包装构件 40 与正极引线 31 之间和外包装构件 40 与负极引线 32 之间。胶粘膜 41 由对于正极引线 31 和负极引线 32 具有粘附特性的材料制成。具有粘附特性的材料的实例包括聚烯烃树脂如聚乙烯、聚丙烯、改性聚乙烯和改性聚丙烯。

[0184] 正极 33 具有例如在正极集电体 33A 的一个表面或两个表面上的正极活性物质层 33B。负极 34 具有例如在负极集电体 34A 的一个表面或两个表面上的负极活性物质层 34B。正极集电体 33A、正极活性物质层 33B、负极集电体 34A 和负极活性物质层 34B 的构造分别与正极集电体 21A、正极活性物质层 21B、负极集电体 22A 和负极活性物质层 22B 的构造类似。即,负极活性物质层 34B 包含碳材料作为负极活性物质且包含丁苯橡胶作为负极粘合剂。此外,隔膜 35 的构造与隔膜 23 的构造类似。

[0185] 在电解质层 36 中,通过高分子化合物保持电解液。所述电解质层 36 是所谓的凝胶电解质,因为由此获得了高离子传导率(例如,在室温下为 1mS/cm 以上)且防止了电解液的液体泄漏。所述电解质层 36 可以根据需要包含其他材料如添加剂。

[0186] 高分子化合物的实例包括下述中的一种或多种:聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、聚六氟丙烯、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚磷腈、聚硅氧烷、聚氟乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、丁苯橡胶、丁腈橡胶、聚苯乙烯、聚碳酸酯、以及偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物。特别地,聚偏二氟乙烯或偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物是优选的,且聚偏二氟乙烯是更优选的,因为这种高分子化合物是电化学稳定的。

[0187] 电解液的组成与圆柱型二次电池的电解液的组成类似。所述电解液包含不饱和环状碳酸酯。然而,在作为凝胶电解质的电解质层 36 中,电解液的溶剂是指不但包括液体溶

剂而且包括能够离解电解质盐的具有离子传导性的材料的广泛概念。因此,在使用具有离子传导性的高分子化合物的情况下,在溶剂中也包含高分子化合物。

[0188] 应注意,可以原样使用电解液来代替凝胶电解质层 36。在这种情况下,利用电解液对隔膜 35 进行浸渍。

[0189] [二次电池的运行]

[0190] 在二次电池中,例如,在充电时,通过电解质层 36 将从正极 33 提取的锂离子插入到负极 34 中。另一方面,在放电时,通过电解质层 36 将从负极 34 提取的锂离子插入到正极 33 中。

[0191] [二次电池的制造方法]

[0192] 包含凝胶电解质层 36 的二次电池例如通过如下三种程序制造。

[0193] 在第一程序中,通过与正极 21 和负极 22 类似的制造程序形成正极 33 和负极 34。在这种情况下,通过在正极集电体 33A 的一个表面或两个表面上形成正极活性物质层 33B 来制造正极 33,并通过在负极集电体 34A 的一个表面或两个表面上形成负极活性物质层 34B 来制造负极 34。随后,准备包含电解液、高分子化合物和溶剂如有机溶剂的前体溶液。之后,利用所述前体溶液涂布所述正极 33 和所述负极 34,从而形成凝胶电解质层 36。随后,通过使用焊接法等将正极引线 31 连接至正极集电体 33A,并通过使用焊接法等将负极引线 32 连接至负极集电体 34A。随后,利用其间的隔膜 35 对正极 33 和负极 34 进行层压,并将其螺旋卷绕以制造螺旋卷绕电极体 30。然后,将保护带 37 粘附至其最外周部。随后,在将螺旋卷绕电极体 30 夹在两片膜状外包装构件 40 之间之后,通过热熔融粘合法等使所述外包装构件 40 的外周部粘合而将螺旋卷绕电极体 30 包装在外包装构件 40 内。在这种情况下,将胶粘膜 41 插入到正极引线 31 与外包装构件 40 之间和负极引线 32 与外包装构件 40 之间。

[0194] 在第二程序中,将正极引线 31 连接至正极 33,并将负极引线 32 连接至负极 34。随后,利用其间的隔膜 35 对正极 33 和负极 34 进行层压,并将其螺旋卷绕以制造作为螺旋卷绕电极体 30 的前体的螺旋卷绕体。然后,将保护带 37 粘附至其最外周部。随后,在将所述螺旋卷绕体夹在两片膜状外包装构件 40 之间之后,通过使用热熔融粘合法等将除了一边之外的最外周粘合以获得袋形状态,并将螺旋卷绕体容纳在袋状外包装构件 40 中。随后,准备包含电解液、作为用于高分子化合物的原料的单体、聚合引发剂以及根据需要的其他材料如聚合抑制剂的用于电解质的组合物,将其注入到袋状外包装构件 40 中。之后,通过使用热熔融粘合法等将所述外包装构件 40 气密性密封。随后,将所述单体热聚合,由此,形成高分子化合物。因此,形成了凝胶电解质层 36。

[0195] 在第三程序中,以与上述第二程序类似的方式制造螺旋卷绕体并将其容纳在袋状外包装构件 40 中,不同之处在于,使用两个表面涂布有高分子化合物的隔膜 35。涂布隔膜 35 的高分子化合物的实例包括包含偏二氟乙烯作为成分的聚合物(均聚物、共聚物或多元共聚物)。其具体实例包括聚偏二氟乙烯,包含偏二氟乙烯和六氟丙烯作为成分的二元共聚物,以及包含偏二氟乙烯、六氟丙烯和氯三氟乙烯作为成分的三元共聚物。除了包含偏二氟乙烯作为成分的聚合物之外,还可以使用其他一种或多种高分子化合物。随后,制备了电解液并将其注入到外包装构件 40 中。然后,通过使用热熔融粘合法等将外包装构件 40 的开口气密性密封。随后,在对外包装构件 40 施加重量的同时对所得物进行加热,并利用其间

的高分子化合物将隔膜 35 粘附至正极 33 和负极 34。由此,利用电解液对高分子化合物进行浸渍,并因此将高分子化合物凝胶化而形成电解质层 36。

[0196] 与第一程序中相比,在第三程序中,大大抑制了二次电池的溶胀(膨胀)。此外,与第二程序中相比,在第三程序中,作为高分子化合物的原料的单体、溶剂等较少残留在电解质层 36 中。因此,有利地控制了高分子化合物的形成步骤。因此,在正极 33、负极 34 和隔膜 35 与电解质层 36 之间获得了充分的粘附特性。

[0197] [二次电池的功能和效果]

[0198] 根据层压膜型二次电池,负极 34 的负极活性物质层 34B 包含碳材料和丁苯橡胶,且电解质层 36 的电解液包含不饱和环状碳酸酯。因此,因为与圆柱型二次电池类似的原因,可以获得优异的电池特性。其他功能和其他效果与圆柱型二次电池类似。

[0199] [2. 二次电池的应用]

[0200] 接下来,将对上述二次电池的应用例进行说明。

[0201] 二次电池的应用没有特别限制,只要将二次电池用于可将所述二次电池用作驱动电源、用于电力存储的电力存储源等的机器、装置、设备、仪器、系统(多个装置等的集合体)等中即可。在其中将二次电池用作电源的情况下,可以将二次电池用作主电源(优先使用的电源)、或者辅助电源(代替主电源使用的电源,或者由主电源切换而使用的电源)。在后一种情况中,主电源类型不限于二次电池。

[0202] 二次电池的应用的实例包括电子装置(包括移动电子装置)如摄像机、数码相机、移动电话、笔记本个人电脑、无线电话、立体声耳机、便携式收音机、便携式电视和个人数字助理。它们的进一步实例包括移动生活电器如电动剃须刀;存储装置如备用电源和记忆卡;电动工具如电钻和电锯;用作笔记本个人电脑等的电源的电池组;医用电子装置如起搏器和助听器;电动车辆如电动汽车(包括混合动力汽车);以及电力存储系统如用于存储应急用电的家用电池系统等。不用说,可以采用上述应用以外的其他应用。

[0203] 特别地,二次电池可有效地用于电池组、电动车辆、电力存储系统、电动工具、电子装置等。在这些应用中,因为需要优异的电池特性,所以通过使用根据本发明实施方式的二次电池可以有效地提高其性能。应注意,电池组是使用二次电池的电源且是所谓的组装电池等。电动车辆是通过使用二次电池作为驱动电源来运行(运转)的车辆。如上所述,可以包括还包含除了二次电池以外的驱动源的汽车(如混合动力汽车)。电力存储系统是使用二次电池作为电力存储源的系统。例如,在家用电力存储系统中,在作为电力存储源的二次电池中存储电力,且根据需要消耗电力。由此,家用电子产品等变得可用。电动工具是通过使用二次电池作为驱动电源来移动可动部(例如钻头)的工具。电子装置是通过使用二次电池作为驱动电源(电力供应源)而执行各种功能的装置。

[0204] 将具体给出二次电池的一些应用例的说明。下面解释的各应用例的构造仅为例示性的且可以适当改变。

[0205] [2-1. 电池组]

[0206] 图 5 示出了电池组的方框构造。例如,如图 5 中所示,电池组在由塑料材料等制成的壳体 60 中包括控制部 61、电源 62、开关部 63、电流测量部 64、温度检测部 65、电压检测部 66、开关控制部 67、存储器 68、温度检测装置 69、电流检测电阻 70、正极端子 71 和负极端子 72。

[0207] 控制部 61 控制整个电池组的运行(包括电源 62 的使用状态)并包括例如中央处理单元(CPU)等。电源 62 包含一个或多个二次电池(未示出)。电源 62 是例如包括两个以上二次电池的组装电池。其连接类型可以是串联连接型,可以是并联连接型,或者其混合类型。作为实例,电源 62 包括以两个并联和三个串联的方式连接的六个二次电池。

[0208] 开关部 63 根据控制部 61 的指令切换电源 62 的使用状态(电源 62 是否可以与外部装置连接)。开关部 63 包括例如充电控制开关、放电控制开关、充电二极管、放电二极管等(未示出)。充电控制开关和放电控制开关各自为例如半导体开关如使用金属氧化物半导体的场效应晶体管(MOSFET)。

[0209] 电流测量部 64 通过使用电流检测电阻 70 来测量电流并将测量结果输出至控制部 61。温度检测部 65 通过使用温度检测装置 69 来测量温度并将测量结果输出至控制部 61。温度测量结果用于例如其中控制部 61 在异常生热时控制充放电的情况或者其中在计算残余容量时控制部 61 进行校正处理的情况。电压检测部 66 测量电源 62 中的二次电池的电压,对测量的电压进行模拟到数字转换(A/D 转换),并将所得结果提供至控制部 61。

[0210] 开关控制部 67 根据由电流测量部 64 和电压测量部 66 输入的信号控制开关部 63 的运行。

[0211] 开关控制部 67 进行控制,从而使得在例如电池电压达到过充电检测电压的情况下,通过断开开关部 63(充电控制开关)来防止充电电流在电源 62 的电流通路中流动。由此,在电源 62 中,可以仅通过放电二极管进行放电。应注意,例如,在充电时流过大电流的情况下,开关控制部 67 阻挡了充电电流。

[0212] 此外,开关控制部 67 进行控制,从而使得在例如电池电压达到过放电检测电压的情况下,通过断开开关部 63(放电控制开关)来防止放电电流在电源 62 的电流通路中流动。由此,在电源 62 中,可以仅通过充电二极管进行充电。例如,在放电时流过大电流的情况下,开关控制部 67 阻挡了放电电流。

[0213] 应注意,在二次电池中,例如,过充电检测电压为 $4.2V \pm 0.05V$,且过放电检测电压为 $2.4V \pm 0.1V$ 。

[0214] 存储器 68 是例如作为非易失性存储器的 EEPROM 等。存储器 68 存储例如由控制部 61 计算的数值和在制造步骤中测得的二次电池的信息(例如,初始状态中的内阻)。应注意,在存储器 68 存储二次电池的全部充电容量的情况下,控制部 10 可以获得信息如残余容量。

[0215] 温度检测装置 69 测量电源 62 的温度并将测量结果输出至控制部 61。温度检测装置 69 为例如热敏电阻等。

[0216] 正极端子 71 和负极端子 72 是连接至通过使用电池组驱动的外部装置(例如,笔记本个人电脑),或者用于对电池组进行充电的外部装置(例如,电池充电器)的端子。通过正极端子 71 和负极端子 72 对电源 62 进行充放电。

[0217] [2-2. 电动车辆]

[0218] 图 6 示出了作为电动车辆的实例的混合动力汽车的方框构造。例如,如图 6 中所示,电动车辆在由金属制成的壳体 73 中包括控制部 74、发动机 75、电源 76、驱动马达 77、差速器 78、发电机 79、变速器(传动装置,transmission)80、离合器(clutch)81、逆变器(反相器,inverters)82 和 83 以及各种传感器 84。除此以外,电动车辆还包含例如与差速器 78

和变速器 80 连接的前驱动轴 85 和前轮 86、后驱动轴 87 和后轮 88。

[0219] 电动车辆可以通过使用发动机 75 和马达 77 之一作为驱动源来运转。发动机 75 是主要电源,且是例如汽油发动机。在将发动机 75 用作电源的情况下,例如,通过作为驱动部的变速器 78、变速器 80 和离合器 81 将发动机 75 的驱动力(扭矩)传输至前轮 86 或后轮 88。还将发动机 75 的扭矩传输至发电机 79。由于扭矩,发电机 79 产生交流电力。通过逆变器 83 将交流电力变换为直流电力并将变换的电力存储在电源 76 中。相反,在将作为转换部的马达 77 用作驱动源的情况下,通过逆变器 82 将从电源 76 供应的电力(直流电力)变换为交流电力。通过交流电力来驱动马达 77。例如,通过作为驱动部的变速器 78、变速器 80 和离合器 81 将通过马达 77 变换电力而获得的驱动力(扭矩)传输至前轮 86 或后轮 88。

[0220] 应注意,替代地,可以采用下列机制。在该机制中,在通过未示出的制动机构来降低电动车辆的速度的情况下,将速度降低时的阻力作为扭矩传输至马达 77,并且所述马达 77 通过扭矩而产生交流电力。优选的是,通过逆变器 82 将该交流电力转换成直流电力,并且将新产生的直流电力存储在电源 76 中。

[0221] 控制部 74 控制整个电动车辆的运行,且例如包括 CPU 等。电源 76 包含一个或多个二次电池(未示出)。或者,可以将电源 76 连接至外部电源,且可以通过从外部电源接收电力来存储电力。将各种传感器 84 用于例如控制发动机 75 的旋转次数或者用于控制未示出的节流阀的开口水平(节流阀开口水平)。各种传感器 84 包括例如速度传感器、加速度传感器、发动机频率传感器等。

[0222] 在上文中已经给出了作为电动车辆的混合动力汽车的说明。然而,电动车辆的实例可包括通过仅使用电源 76 和马达 77 而不使用发动机 75 工作的车辆(电动汽车)。

[0223] [2-3. 电力存储系统]

[0224] 图 7 示出了电力存储系统的方框构造。例如,如图 7 中所示,电力存储系统在房屋 89 如一般住宅和商业建筑的内部包含控制部 90、电源 91、智能仪表 92 和功率枢纽 93。

[0225] 在这种情况下,电源 91 连接至例如设置在房屋 89 内部的电气装置 94,并且可以连接至停放在房屋 89 外部的电动车辆 96。此外,例如,电源 91 通过功率枢纽 93 连接至设置在房屋 89 内部的私人发电机 95,并可以通过智能仪表 92 和功率枢纽 93 连接至外部集中电力系统 97。

[0226] 应注意,电气装置 94 包括例如一种或多种家用电器如冰箱、空调、电视和热水器。私人发电机 95 是例如太阳能发电机、风力发电机等中的一种或多种。电动车辆 96 是例如电动汽车、电动摩托车、混合动力汽车等中的一种或多种。集中电力系统 97 是例如热力发电厂、原子能发电厂、水力发电厂和风力发电厂等中的一种或多种。

[0227] 控制部 90 控制整个电力存储系统的运行(包括电源 91 的使用状态),并且例如包括 CPU 等。电源 91 包括一个或多个二次电池(未示出)。智能仪表 92 是例如与设置在需要电力的房屋 89 中的网络相容的电力仪表,并且与电力供给器连通。因此,例如,在智能仪表 92 根据需要进行外部连通的同时,智能仪表 92 控制房屋 89 中的供给和需求之间的平衡,并使得可进行有效且稳定的能量供应。

[0228] 在电力存储系统中,例如,通过智能仪表 92 和功率枢纽 93 将电力从作为外部电源的集中电力系统 97 存储在电源 91 中,并通过功率枢纽 93 将电力从作为独立电源的私人发电机 95 存储在电源 91 中。根据需要,根据控制部 90 的指令将存储在电源 91 中的电力供

给至电气装置 94 或电动车辆 96。因此,电气装置 94 变得可运行,且电动车辆 96 变得可充电。即,电力存储系统是能够通过使用电源 91 在房屋 89 中存储和供应电力的系统。

[0229] 电源 91 中存储的电力可任意使用。因此,例如,可以在电价便宜的半夜将电力从集中电力系统 97 存储在电源 91 中,并可以在电价昂贵的白天期间使用存储在电源 91 中的电力。

[0230] 可以对每个家庭(家庭单元)设置上述电力存储系统,或者可以对多个家庭(家庭单元)设置上述电力存储系统。

[0231] [2-4. 电动工具]

[0232] 图 8 示出了电动工具的方框构造。例如,如图 8 中所示,电动工具是电钻且在由塑料材料等制成的工具主体 98 中包含控制部 99 和电源 100。例如,以可运行(旋转)的方式将作为可动部的钻头部 101 连接至工具主体 98。

[0233] 控制部 99 控制整个电动工具的运行(包括电源 100 的使用状态),且包含例如 CPU 等。电源 100 包含一个或多个二次电池(未示出)。控制部 99 进行控制,从而使得根据未示出的运行开关的运行,根据需要,将电力从电源 100 供应至钻头部 101,从而运行钻头部 101。

[0234] [实施例]

[0235] 将详细描述根据本发明实施方式的具体实施例。

[0236] [实施例 1-1 至 1-20]

[0237] 通过下列程序制造图 1 和图 2 中所示的圆柱型锂离子二次电池。

[0238] 在制造正极 21 时,首先,以 $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{CoCO}_3=0.5:1$ 的摩尔比将碳酸锂(Li_2CO_3)和碳酸钴(CoCO_3)混合。之后,在空气中对混合物进行焙烧(在 900°C 下持续 5 小时)。由此,获得了锂钴复合氧化物(LiCoO_2)。随后,将 94 质量份正极活性物质(LiCoO_2)、3 质量份正极粘合剂(聚偏二氟乙烯:PVDF)和 3 质量份正极导电剂(石墨)混合以获得正极混合物。随后,将正极混合物分散在有机溶剂(N-甲基-2-吡咯烷酮:NMP)中以获得糊膏状正极混合物浆料。随后,通过使用涂布装置利用所述正极混合物浆料均匀地涂布带状正极集电体 21A (10 μm 厚的铝箔)的两个表面,将其干燥以形成正极活性物质层 21B。最后,通过使用辊压机对所述正极活性物质层 21B 进行压缩成型。

[0239] 在制造负极 22 时,首先,将负极活性物质(中值直径 D50 为 25 μm 的石墨)、负极粘合剂和根据需要的增稠剂混合以获得负极混合物。随后,将负极混合物分散在溶剂中以获得负极混合物浆料。在将丁苯橡胶(SBR)用作负极粘合剂的情况下,将 96.5 质量份负极活性物质(石墨)、1.5 质量份负极粘合剂(SBR)和 2 质量份增稠剂(羧甲基纤维素(CMC))混合,并将水用作溶剂。在将 PVDF 用作负极粘合剂的情况下,将 92 质量份负极活性物质(石墨)和 8 质量份负极粘合剂(PVDF)混合,并将 NMP 用作溶剂。通过使用 X 射线宽角衍射法测量石墨的(002)面的面间距(d_{002})。将 d_{002} (nm)的值示于表 1 中。随后,通过使用涂布装置利用所述负极混合物浆料均匀地涂布带状负极集电体 22A (10 μm 厚的电解铜箔)的两个表面,将其干燥以形成负极活性物质层 22B (50 μm 厚)。最后,通过使用辊压机对所述负极活性物质层 22B 进行压缩成型(体积密度为 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$)。

[0240] 在制备电解液时,将电解质盐(LiPF_6)溶解在溶剂(碳酸亚乙酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC))中。之后,如表 1 中所示,根据需要,向其中添加不饱和环状碳酸酯。在这种情况下,溶剂的组成以重量比为 $\text{EC}:\text{DMC}=50:50$,且电解质盐相对于溶剂的含量为 $1\text{mol}/\text{kg}$ 。

[0241] 在组装二次电池时,首先,将由铝制成的正极引线 25 焊接至正极集电体 21A,并将由镍制成的负极引线 26 焊接至负极集电体 22A。随后,利用其间的隔膜 23 (25 μm 厚的微孔聚丙烯膜)对正极 21 和负极 22 进行层压并将其螺旋卷绕。之后,通过使用胶粘带对卷绕端部进行固定以制造螺旋卷绕电极体 20。随后,将中心销 24 插入到螺旋卷绕电极体 20 的中心的中心。随后,在将螺旋卷绕电极体 20 夹在一对绝缘板 12 和 13 之间的同时,将螺旋卷绕电极体 20 容纳在由铁制成且镀有镍的的电池壳 11 中。在这种情况下,将正极引线 25 的一端焊接至安全阀机构 15,并将负极引线 26 的一端焊接至电池壳 11。随后,通过减压法将电解液注入到电池壳 11 内,并利用电解液浸渍隔膜 23。最后,在电池壳 11 的开口端部处,通过用垫圈 17 堵塞而将电池盖 14、安全阀机构 15 和 PTC 装置 16 固定。由此完成了圆柱型二次电池。在制造二次电池时,通过调节正极活性物质层 21B 的厚度而防止锂金属在完全充电时析出在负极 22 上。

[0242] 对二次电池的电池特性(循环特性和保存特性)进行检查。获得了表 1 中所示的结果。

[0243] 在检查循环特性时,在室温环境(23° C)下对二次电池进行一个充放电循环以稳定电池状态。之后,在相同环境中对二次电池进行另一个充放电循环,并测量放电容量。随后,对二次电池进行重复充放电,直至在高温环境(60° C)中总循环数达到 100,并测量放电容量。根据这些结果,计算了循环保持率(%)=(在第 100 次循环时的放电容量 / 在第二次循环时的放电容量) $\times 100$ 。在充电时,在 1C 的电流下进行充电,直至电压达到 4.2V 的上限电压,此外,在恒电压下进行充电,直至从开始充电起的总时间达到 3 小时。在放电时,在 1C 的电流下进行放电,直至电压达到 3V 的最终电压。“1C”是在 1 小时内将电池容量(理论容量)完全放完的电流值。

[0244] 在检查保存特性时,使用通过与检查循环特性的情况中类似的程序稳定其电池状态的二次电池。在室温环境(23° C)下对二次电池进行一个充放电循环,并测量放电容量。随后,将再次处于充电状态的二次电池在恒温槽(80° C)中存储 10 天。之后,在室温环境(23° C)下对二次电池进行放电,并测量放电容量。根据这些结果,计算了保存维持率(%)=(存储后的放电容量 / 存储前的放电容量) $\times 100$ 。充放电条件与检查循环特性的情况中类似。

[0245] [表 1]

[0246]

实施 例	负极		电解液					循环 保持 率 (%)	保存 维持 率 (%)
	负极活性物 质		负极 粘合 剂	电 解 质 盐	溶 剂	不饱和环状碳酸酯			
	种 类	d002 (nm)				种类	含 量 (wt%)		
1-1	石 墨	0.3358	SBR	LiPF ₆	EC +DMC	式 (1-1)	0.01	62	62
1-2							0.1	68	65
1-3							0.5	74	68
1-4							1	80	75
1-5							2	82	80
1-6							5	80	79
1-7							10	77	60
1-8	石 墨	0.3358	SBR	LiPF ₆	EC +DMC	式 (1-4)	2	73	79
1-9						式 (1-16)	2	75	77
1-10						式 (1-18)	2	74	78
1-11						式 (1-32)	2	75	78
1-12	石 墨	0.3358	SBR	LiPF ₆	EC +DMC	—	—	45	60
1-13	石 墨	0.337	SBR	LiPF ₆	EC +DMC	—	—	45	60
1-14						式 (1-1)	2	80	75
1-15	石 墨	0.34	SBR	LiPF ₆	EC +DMC	—	—	44	58
1-16						式 (1-1)	2	58	65
1-17	石 墨	0.345	SBR	LiPF ₆	EC +DMC	—	—	40	55
1-18						式 (1-1)	2	42	58
1-19	石 墨	0.3358	PVDF	LiPF ₆	EC +DMC	—	—	60	70
1-20						式 (1-1)	2	60	70

[0247] 在将碳材料(石墨)用作负极活性物质的情况下,电池特性根据负极粘合剂的种类和电解液中的不饱和环状碳酸酯的存在之间的关系显示了特定的倾向。

[0248] 更具体地,在负极粘合剂为除了 SBR 以外的材料(PVDF)的情况下,即使电解液包含不饱和环状碳酸酯,循环保持率和保存维持率也没有变化。对于该结果的一个原因可以如下。在使用 PVDF 的情况下,由碳材料等的反应性引起的电解液的分解反应进行很少。因此,在这种情况下,基本没有实行通过不饱和环状碳酸酯抑制电解液的分解的功能。

[0249] 另一方面,在负极粘合剂为 SBR 的情况下,当电解液包含不饱和环状碳酸酯时,与电解液不包含不饱和环状碳酸酯的情况中相比,循环保持率显著增大,且保存维持率等于或大于电解液不包含不饱和环状碳酸酯的情况。对于该结果的一个原因可以如下。在使用 SBR 的情况下,由碳材料等的反应性引起的电解液的分解反应容易进行。因此,在这种情况下,实质且有效地实行通过不饱和环状碳酸酯抑制电解液的分解的功能。

[0250] 特别地,在负极粘合剂为 SBR 且电解液包含不饱和环状碳酸酯的情况下,如果

d002 等于或小于 0.34nm, 则循环保持率和保存维持率进一步增大。此外, 在不饱和环状碳酸酯的含量为 0.01wt% 以上至 10wt% 以下的情况下, 获得高循环保持率和高保存维持率。在这种情况下, 在不饱和环状碳酸酯的含量为 1wt% 以上至 5wt% 以下的情况下, 循环保持率更加增大。在不饱和环状碳酸酯的含量为 0.01wt% 以上至 5wt% 以下的情况下, 不仅循环保持率而且保存维持率也增大。

[0251] [实施例 2-1 至 2-9]

[0252] 通过与实施例 1-5 类似的程序制造二次电池, 不同之处在于, 如表 2 中所示改变溶剂的组成, 并对各特性进行检查。

[0253] 在这种情况下, 新使用的溶剂如下。作为其他不饱和环状碳酸酯, 使用碳酸亚乙烯酯(VC)。作为卤代碳酸酯, 使用 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮(FEC)、反式-4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮(t-DFEC)和碳酸双(氟甲基)酯(DFDMC)。作为磺内酯, 使用丙烯磺内酯(PRS)。作为酸酐, 使用琥珀酸酐(SCAH)和磺基丙酸酐(PSAH)。

[0254] VC 在溶剂中的含量为 2wt%, FEC、t-DFEC 或 DFDMC 在溶剂中的含量为 5wt%, 且 PRS、SCAH 或 PSAH 在溶剂中的含量为 1wt%。

[0255] [表 2]

[0256]

实 施 例	负极		电解液					循 环 保 持 率 (%)	保 存 维 持 率 (%)	
	负极活性物质		负 极 粘 合 剂	电 解 质 盐	溶 剂		不 饱 和 环 状 碳 酸 酯			
	种 类	d002 (nm)					种 类			含 量 (wt %)
2-1	石 墨	0.3358	SBR	LiPF ₆	EC +DMC	VC	式 (1-1)	2	88	85
2-2						FEC			88	80
2-3						t-DFEC			85	80
2-4						DFDMC			86	80
2-5						PRS			90	90
2-6						SCAH			88	90
2-7						PSAH			92	92
2-8	石 墨	0.3358	SBR	LiPF ₆	EC +DMC	VC	—	—	65	65
2-9						FEC			55	58

[0257] 即使改变溶剂的组成, 也获得了高循环保持率和高保存维持率。特别地, 在电解液包含其他不饱和环状碳酸酯、卤代碳酸酯、磺内酯或酸酐的情况下, 根据溶剂的组成, 在一些实施例中循环保持率也进一步增大, 且保存维持率也进一步增大。

[0258] [实施例 3-1 至 3-3]

[0259] 通过与实施例 1-5 类似的程序制造二次电池, 不同之处在于, 如表 3 中所示改变电解质盐的组成, 并对各特性进行检查。

[0260] 在这种情况下, 新使用的电解质盐是四氟硼酸锂(LiBF₄)、由式(8-6)表示的双[草酸合-0,0']硼酸锂(bis[oxalato-0,0']lithium borate)(LiBOB)和双(三氟甲磺酰

基) 酰亚胺锂($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$;LiTFSI)。 LiPF_6 相对于溶剂的含量为 0.9mol/kg , 且 LiBF_4 等相对于溶剂的含量为 0.1mol/kg 。

[0261] [表 3]

[0262]

实 施 例	负极		电解液					循环 保持 率 (%)	保存 维持 率 (%)	
	负极活性物 质		负极 粘 合 剂	电解质盐	溶剂	不饱和环状碳酸 酯				
	种 类	d002 (nm)				种类	含量 (wt%)			
3-1	石 墨	0.3358	SBR	LiPF ₆	LiBF ₄	EC +DMC	式 (1-1)	2	83	85
3-2					LiBOB				85	86
3-3					LiTFSI				84	88

[0263] 即使改变电解质盐的组成, 也获得了高循环保持率和高保存维持率。特别地, 在电解液包含其他电解质盐如 LiBF_4 的情况下, 循环保持率和保存维持率也进一步增大。

[0264] [实施例 4-1 至 4-14 和 5-1 至 5-6]

[0265] 通过与实施例 1-5 类似的程序制造二次电池, 不同之处在于, 如表 4 和表 5 中所示改变负极活性物质层 22B 的厚度(μm)和体积密度(g/cm^3), 且对各特性进行检查。表中的“增大量”是指随着是否包含不饱和环状碳酸酯的循环保持率之差(变化量)。应注意, 当负极活性物质层 22B 的厚度为 $50\mu\text{m}$ 时, 二次电池的额定容量(mAh)为 2300mAh (体积密度= 1.4g/cm^3), 2450mAh (体积密度= 1.6g/cm^3), 2600mAh (体积密度= 1.7g/cm^3)和 2650mAh (体积密度= 1.8g/cm^3)。

[0266] [表 4]

[0267] 负极活性物质层的体积密度= 1.6g/cm^3

[0268]

实施 例	负极				电解液				循环 保持 率 (%)	增大 量
	负极活性物 质		负极 粘合 剂	厚度 (μm)	电解 质盐	溶剂	不饱和环状碳酸 酯			
	种 类	d002 (nm)					种 类	含 量 (wt%)		
4-1	石 墨	0.3358	SBR	10	LiPF_6	EC +DMC	式(1-1)	2	95	+3
4-2				20					95	+12
4-3				30					93	+17

[0269]

4-4				40					90	+30
1-5				50					82	+37
4-5				60					84	+44
4-6				70					75	+37
4-7				100					60	+25
4-8	石墨	0.3358	SBR	10	LiPF ₆	EC +DMC	—	—	92	—
4-9				20					83	—
4-10				30					76	—
4-11				40					60	—
1-12				50					45	—
4-12				60					40	—
4-13				70					38	—
4-14				100					35	—

[0270] [表 5]

[0271] 负极活性物质层的厚度 = 50 μm

[0272]

实施 例	负极				电解液				循环 保持 率 (%)	增 大 量
	负极活性 物质		负极 粘 合 剂	体积密 度 (g/cm ³)	电解 质盐	溶剂	不饱和环状碳 酸酯			
	种 类	d002 (nm)					种类	含量 (wt %)		
5-1	石 墨	0.3358	SBR	1.4	LiPF ₆	EC +DMC	式(1-1)	2	88	+30
1-5				1.6					82	+37
5-2				1.7					80	+42
5-3				1.8					65	+37
5-4	石 墨	0.3358	SBR	1.4	LiPF ₆	EC +DMC	—	—	58	—
1-12				1.6					45	—
5-5				1.7					38	—
5-6				1.8					28	—

[0273] 即使当改变负极活性物质层 22B 的厚度时,也获得了高循环保持率。特别地,当负极活性物质层 22B 的厚度为 20 μm 以上时,循环保持率的增大量也是两位数以上。这种结果显示,当负极活性物质层 22B 的厚度为 20 μm 以上时,不饱和环状碳酸酯有效地呈现后述抑制电解液的分解的功能,并因此,至少抑制了循环保持率的下降。在这种情况下,当负极活性物质层 22B 的厚度为 100 μm 以下且体积密度为 1.4g/cm³ 以上至 1.8g/cm³ 以下时,获得了高循环保持率。

[0274] 根据表 1 至表 3 的结果,在负极包含碳材料和丁苯橡胶,且电解液包含不饱和环状碳酸酯的情况下,也获得了优异的电池特性。

[0275] 尽管已经参考实施方式和实施例对本发明进行了说明。然而,本发明不限于实施

方式和实施例中所所述的实例,且可以进行各种改变。例如,作为二次电池的种类,已经对锂离子二次电池进行了说明。然而,适用的二次电池种类不限于此。本发明的二次电池可类似地应用于其中负极容量包括因插入和提取锂离子而造成的容量以及与锂金属的析出和溶解相关的容量,且电池容量由这些容量的总和表示的二次电池。在这种情况下,将能够插入和提取锂离子的负极材料用作负极活性物质,并将负极材料的可充电容量设定为小于正极的放电容量的值。

[0276] 此外,已经对其中电池结构为圆柱型或层压膜型以及电池装置具有螺旋卷绕结构的情况的具体实例进行了说明。然而,适用的结构不限于此。本发明的二次电池可类似地应用于具有其他电池结构的电池如方型电池、硬币型电池和纽扣型电池,或者其中电池装置具有其他结构如层压结构的电池。

[0277] 此外,已经对使用 Li 作为电极反应物的情况进行说明。然而,电极反应物不必限制于此。作为电极反应物,例如,可以使用其他 1 族元素如 Na 和 K, 2 族元素如 Mg 和 Ca, 或其他轻金属如 Al。可以在与电极反应物种类无关的情况下获得本发明的效果,由此即使改变电极反应物的种类,也可以获得类似的效果。

[0278] 此外,关于不饱和环状碳酸酯的含量,对源自实施例的结果的适当范围进行了说明。然而,所述说明不完全排除含量在上述范围之外的可能性。即,上述适当范围是用于获得本发明的效果的特别优选的范围。因此,只要获得本发明的效果,则含量可以在一定程度上在上述范围之外。同样可类似地适用于碳材料的面间距(d002)。

[0279] 可以由本发明的上述示例性实施方式和修改来实现至少下列构造。

[0280] (1) 一种二次电池,包括:

[0281] 正极;

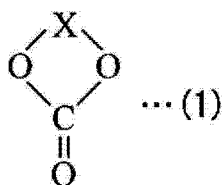
[0282] 负极;和

[0283] 电解液,其中

[0284] 所述负极包含碳材料和丁苯橡胶,且

[0285] 所述电解液包括由下式(1)表示的不饱和环状碳酸酯,

[0286]



[0287] 其中 X 是其中 m 个 $>C=CR_1R_2$ 和 n 个 $>CR_3R_4$ 以任意顺序结合的二价基团; R_1 至 R_4 各自为氢基团、卤素基团、一价烃基、一价卤代烃基、一价含氧烃基和一价卤代含氧烃基中的一种; R_1 至 R_4 中的任意两个以上可以相互结合; 并且 m 和 n 满足 $m \geq 1$ 和 $n \geq 0$ 。

[0288] (2) 根据(1)的二次电池,其中所述碳材料的(002)面的面间距(d002)等于或小于约 0.34 纳米,所述面间距(d002)通过 X 射线衍射法测得。

[0289] (3) 根据(1)或(2)的二次电池,其中所述负极包含羧甲基纤维素。

[0290] (4) 根据(1)至(3)中任一项的二次电池,其中

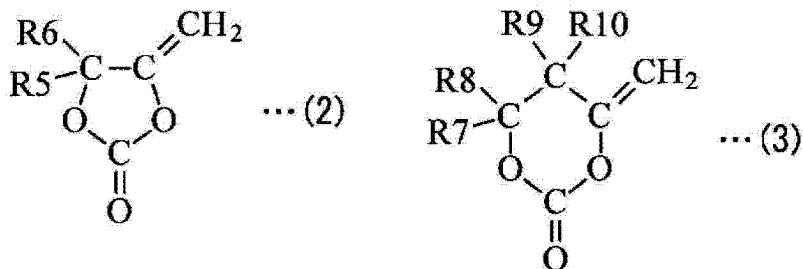
[0291] 所述卤素基团包含氟基团、氯基团、溴基团和碘基团,且

[0292] 所述一价烃基、所述一价卤代烃基、所述一价含氧烃基和所述一价卤代含氧烃基

包含碳数为 1 以上至 12 以下的烷基基团、碳数为 2 以上至 12 以下的烯基基团、碳数为 2 以上至 12 以下的炔基基团、碳数为 6 以上至 18 以下的芳基基团、碳数为 3 以上至 18 以下的环烷基基团、碳数为 1 以上至 12 以下的烷氧基基团、通过将其两种以上结合而获得的基团、以及通过用卤素基团取代其氢基团的部分或全部中的每一个而获得的基团。

[0293] (5) 根据(1)至(4)中任一项的二次电池,其中所述不饱和环状碳酸酯由下式(2)和下式(3)中的一种表示,

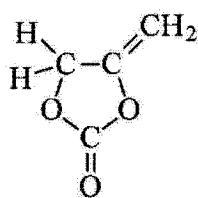
[0294]



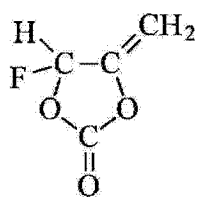
[0295] 其中 R5 至 R10 各自为氢基团、卤素基团、一价烃基、一价卤代烃基、一价含氧烃基和一价卤代含氧烃基中的一种;R5 和 R6 可以相互结合;并且 R7 至 R10 中的任意两个以上可以相互结合。

[0296] (6) 根据(1)至(5)中任一项的二次电池,其中所述不饱和环状碳酸酯由下式(1-1)至下式(1-56)中的一种表示,

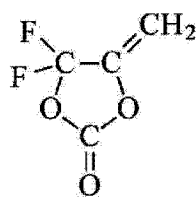
[0297]



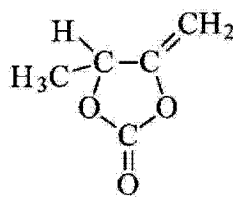
(1-1)



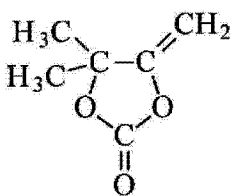
(1-2)



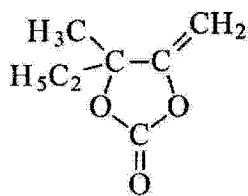
(1-3)



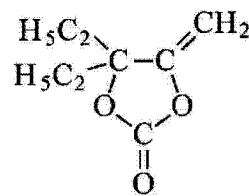
(1-4)



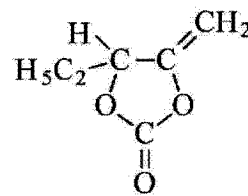
(1-5)



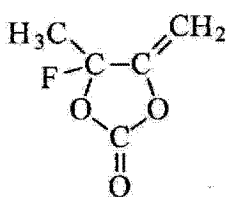
(1-6)



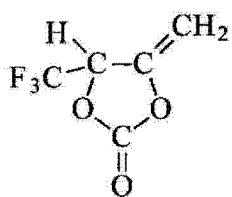
(1-7)



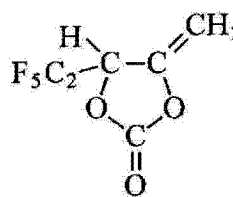
(1-8)



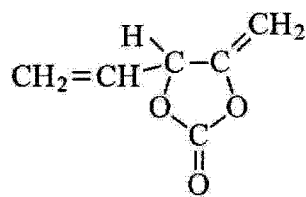
(1-9)



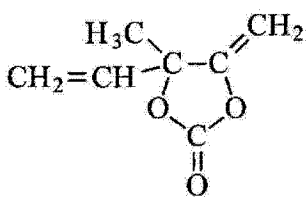
(1-10)



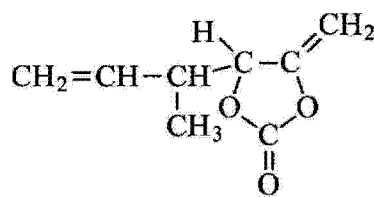
(1-11)



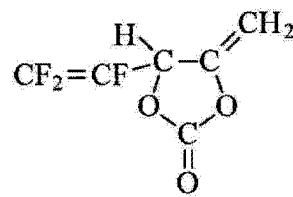
(1-12)



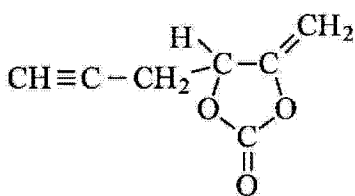
(1-13)



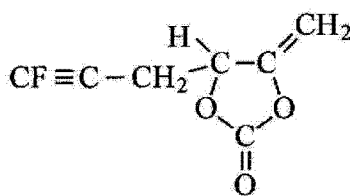
(1-14)



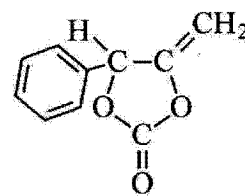
(1-15)



(1-16)

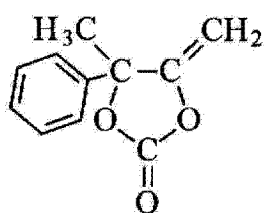


(1-17)

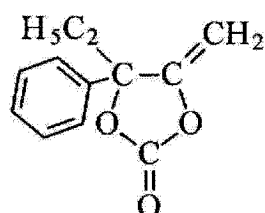


(1-18)

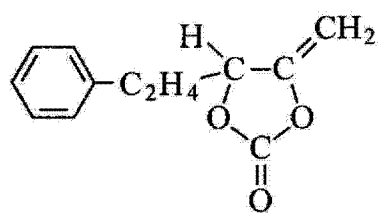
[0298]



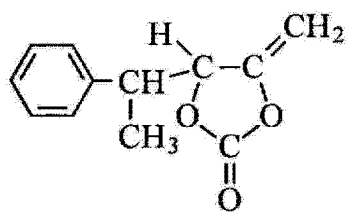
(1-19)



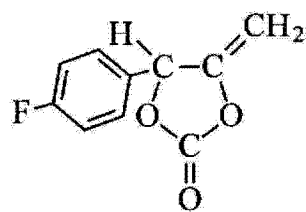
(1-20)



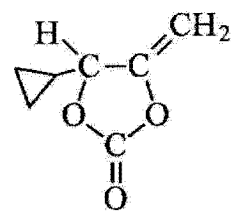
(1-21)



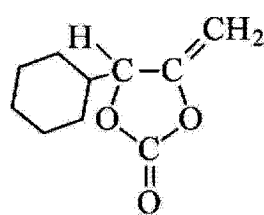
(1-22)



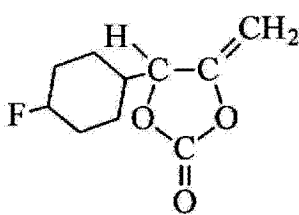
(1-23)



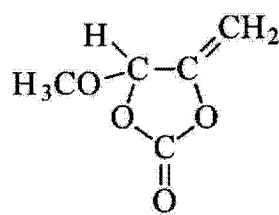
(1-24)



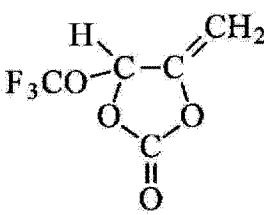
(1-25)



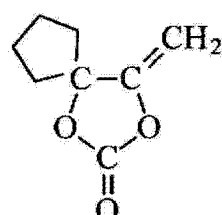
(1-26)



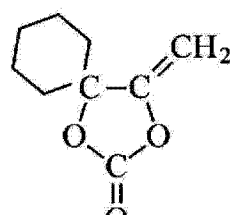
(1-27)



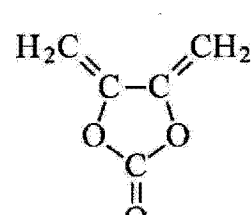
(1-28)



(1-29)

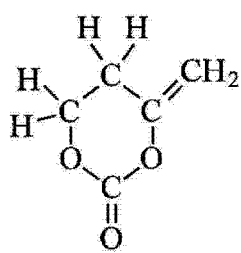


(1-30)

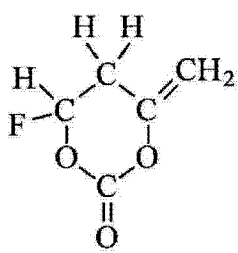


(1-31)

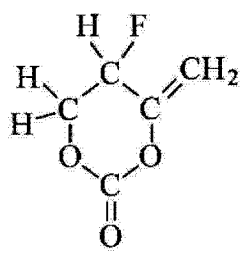
[0299]



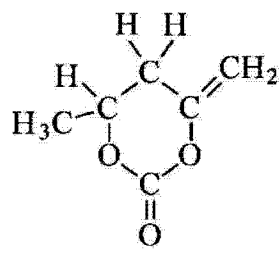
(1-32)



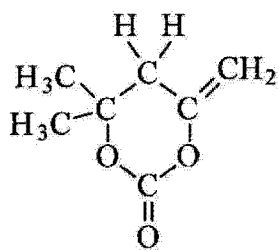
(1-33)



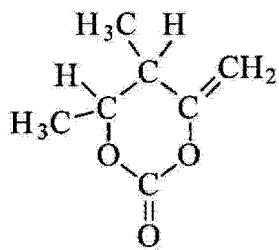
(1-34)



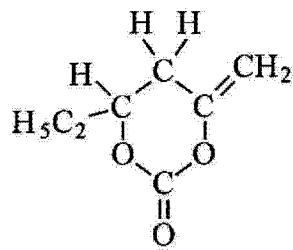
(1-35)



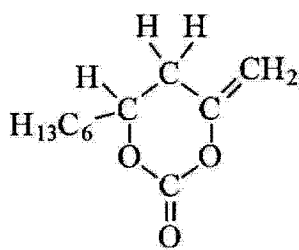
(1-36)



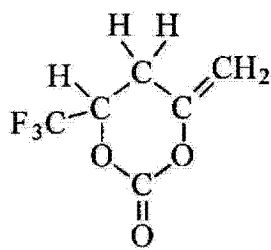
(1-37)



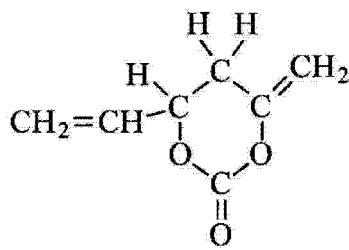
(1-38)



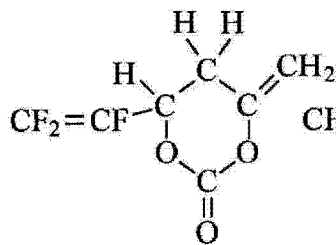
(1-39)



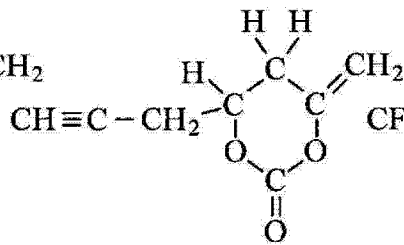
(1-40)



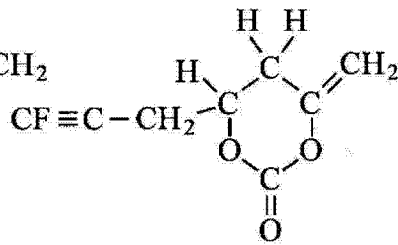
(1-41)



(1-42)

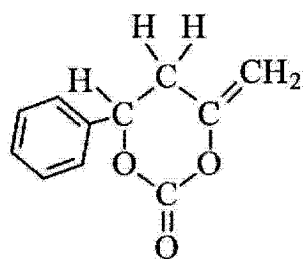


(1-43)

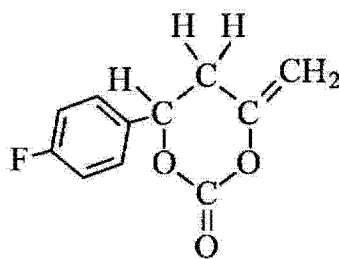


(1-44)

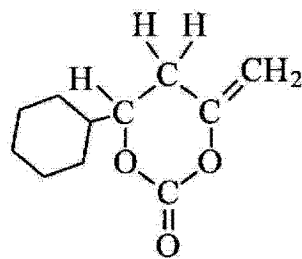
[0300]



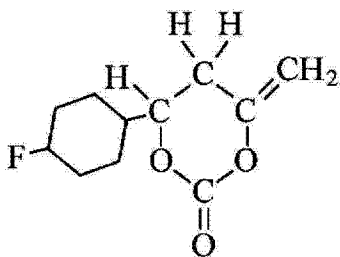
(1-45)



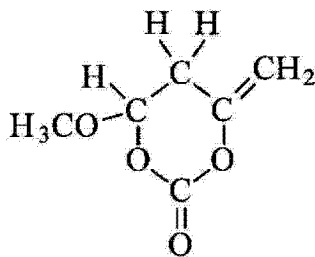
(1-46)



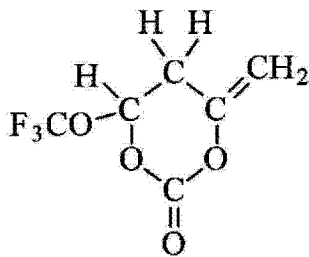
(1-47)



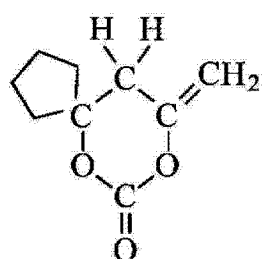
(1-48)



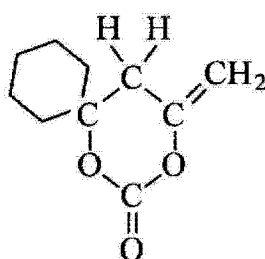
(1-49)



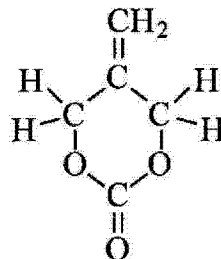
(1-50)



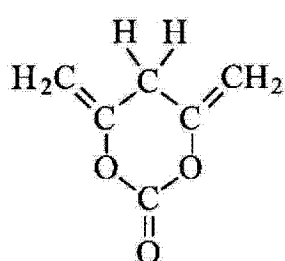
(1-51)



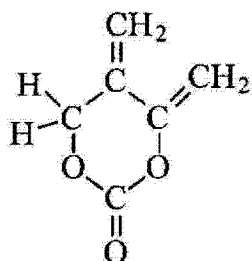
(1-52)



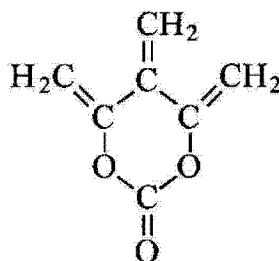
(1-53)



(1-54)



(1-55)



(1-56)

[0301] (7) 根据(1)至(6)中任一项的二次电池,其中所述不饱和环状碳酸酯在所述电解液中的含量为约 0.01 重量% 以上至约 10 重量% 以下。

[0302] (8) 根据(1)至(7)中任一项的二次电池,其中

[0303] 在负极活性物质层中包含所述碳材料和所述丁苯橡胶,且

[0304] 所述负极活性物质层具有等于或大于约 20 微米的厚度。

[0305] (9) 根据(1)至(8)中任一项的二次电池,其中所述二次电池是锂离子二次电池。

[0306] (10) 一种电池组,包括:

[0307] 根据(1)至(9)中任一项的二次电池;

[0308] 控制所述二次电池的使用状态的控制部;和

[0309] 根据所述控制部的指令切换二次电池的使用状态的开关部。

[0310] (11) 一种机动车辆,包括:

- [0311] 根据(1)至(9)中任一项的二次电池；
- [0312] 将从所述二次电池供应的电力转换为驱动力的转换部；
- [0313] 根据所述驱动力运行的驱动部；和
- [0314] 控制所述二次电池的使用状态的控制部。
- [0315] (12)一种电力存储系统,包括：
- [0316] 根据(1)至(9)中任一项的二次电池；
- [0317] 供应有来自所述二次电池的电力的一个或多个电气装置；和
- [0318] 控制从所述二次电池到所述一个或多个电气装置的电力供应的控制部。
- [0319] (13)一种电动工具,包括：
- [0320] 根据(1)至(9)中任一项的二次电池；和
- [0321] 供应有来自所述二次电池的电力可动部。
- [0322] (14)一种电子装置,包括：
- [0323] 根据(1)至(9)中任一项的二次电池作为电力供应源。
- [0324] 本发明包含与分别在2012年2月29日和2013年2月8日向日本专利局提交的日本优先权专利申请JP2012-042826和JP2013-022949中公开的内容相关的主旨,通过参考将其全部内容并入本文中。
- [0325] 本领域普通技术人员应当理解,根据设计要求和其它因素,可以进行各种变更、组合、子组合以及改变,只要它们在所附权利要求或其等同物的范围内。

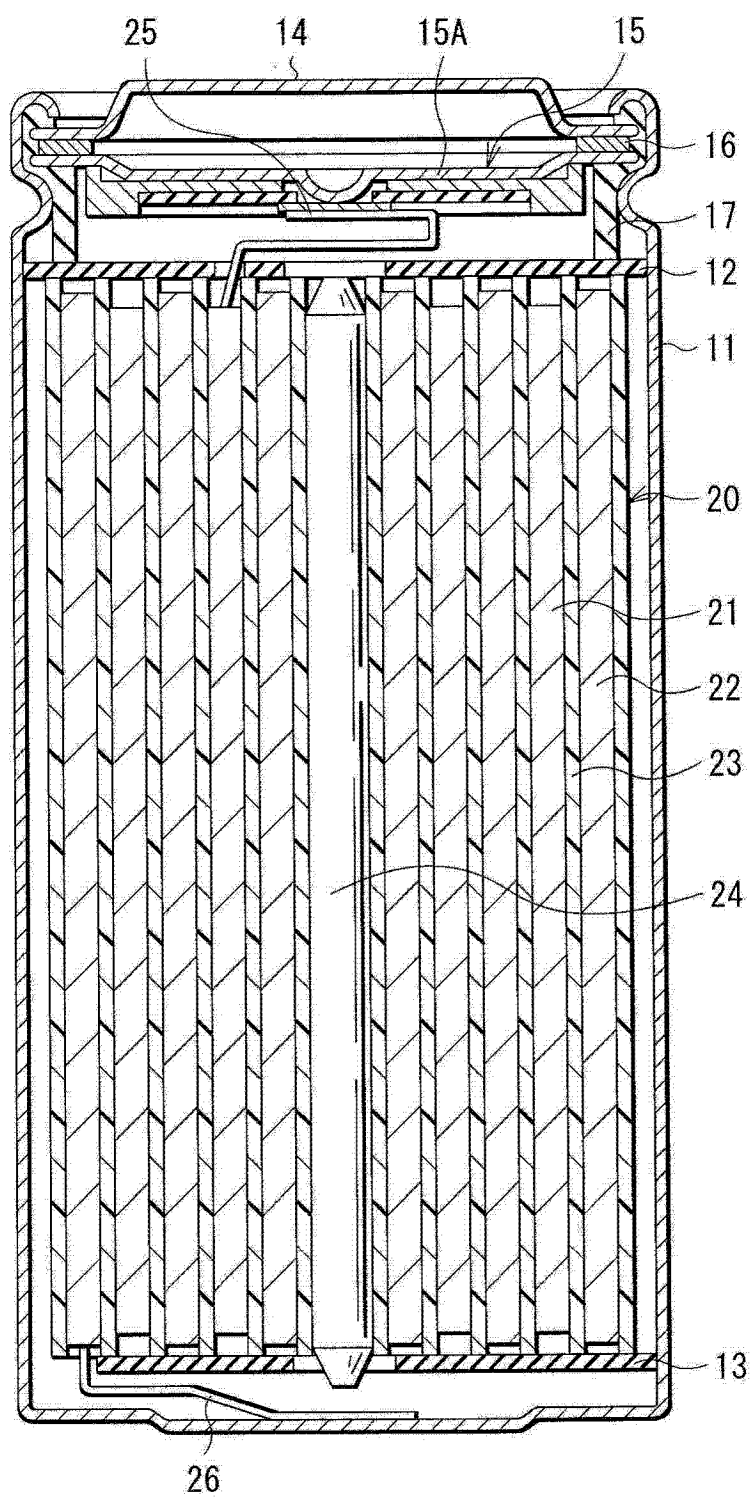


图 1

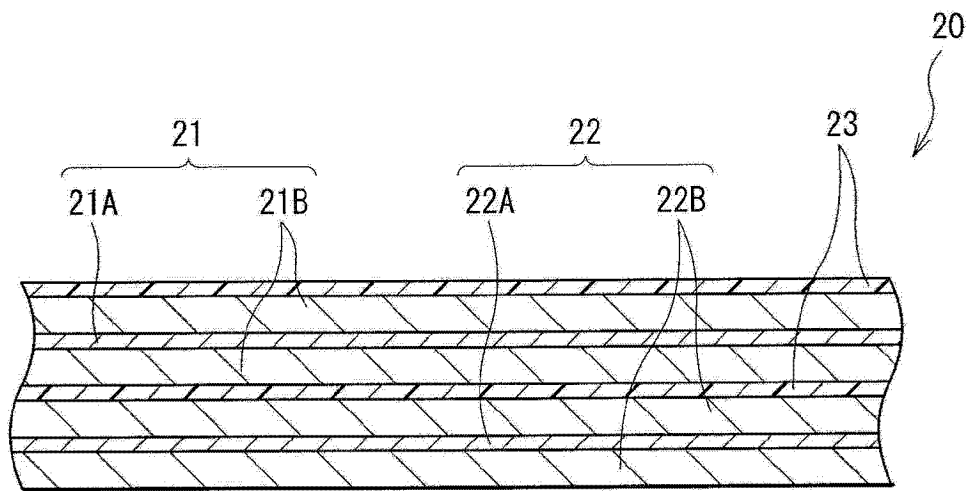


图 2

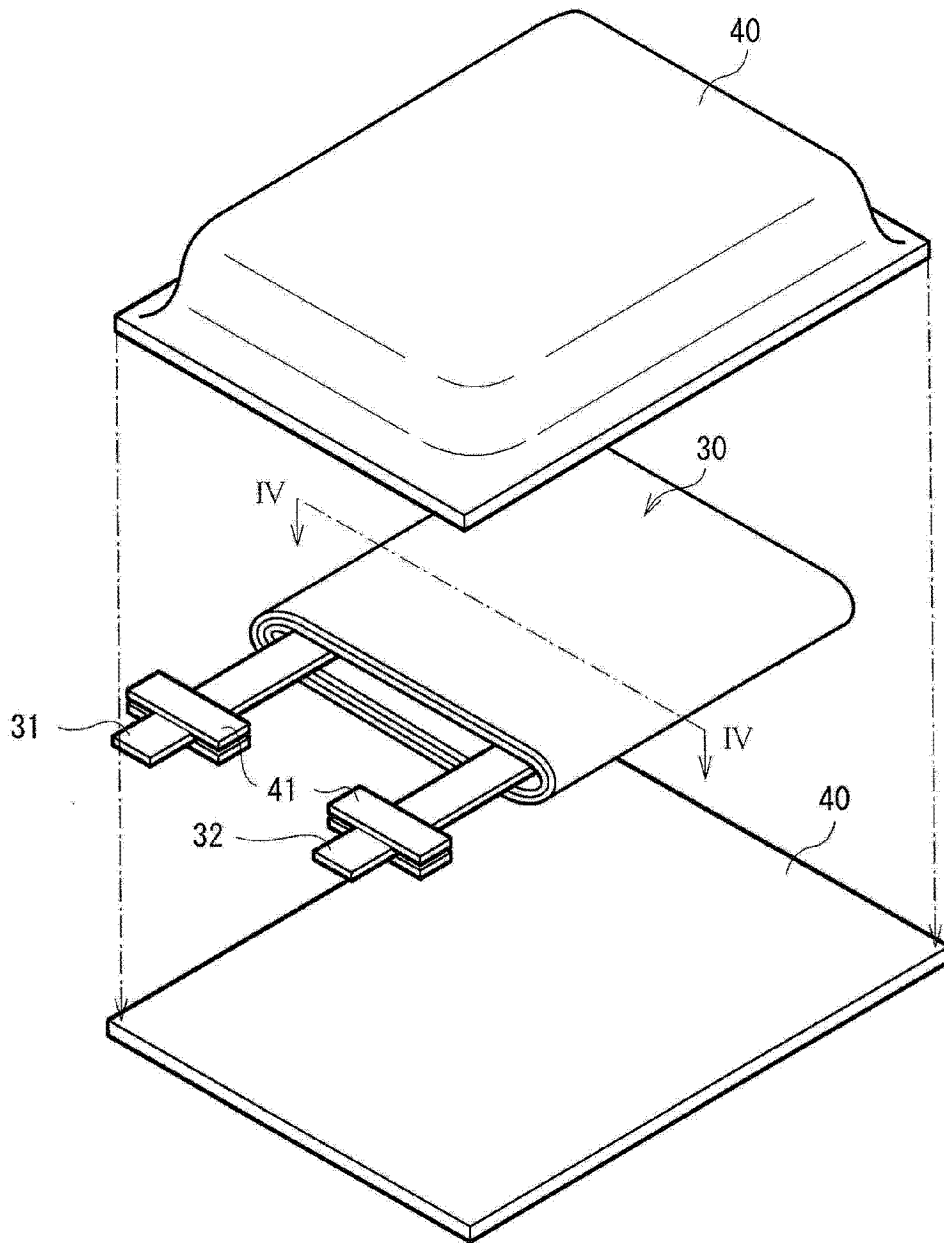


图 3

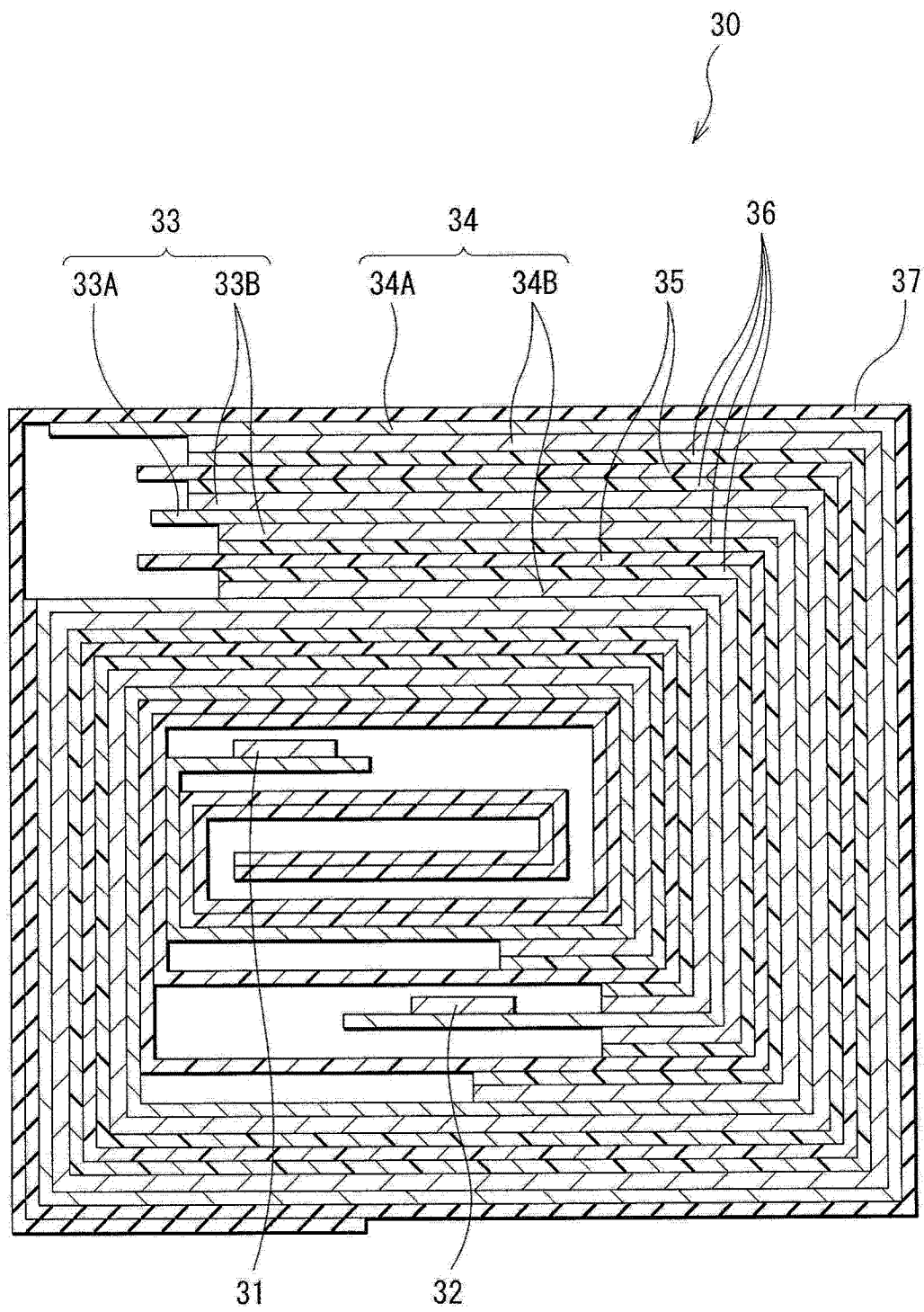


图 4

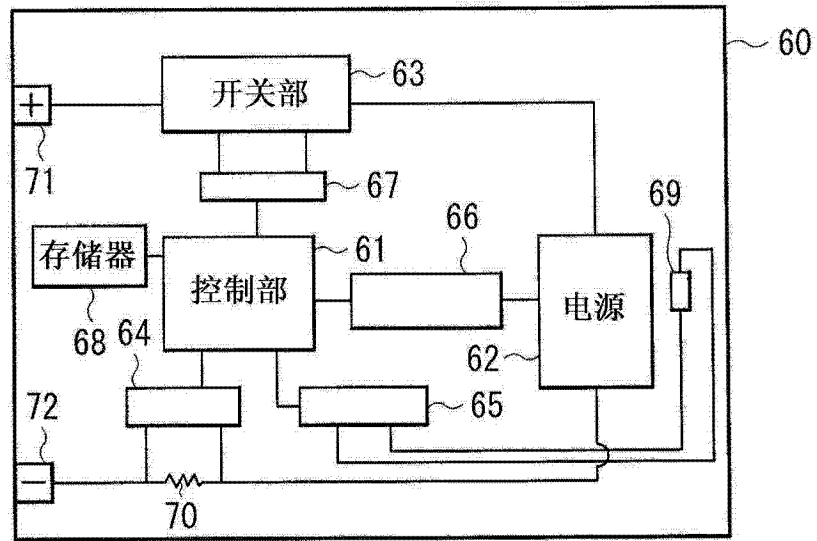


图 5

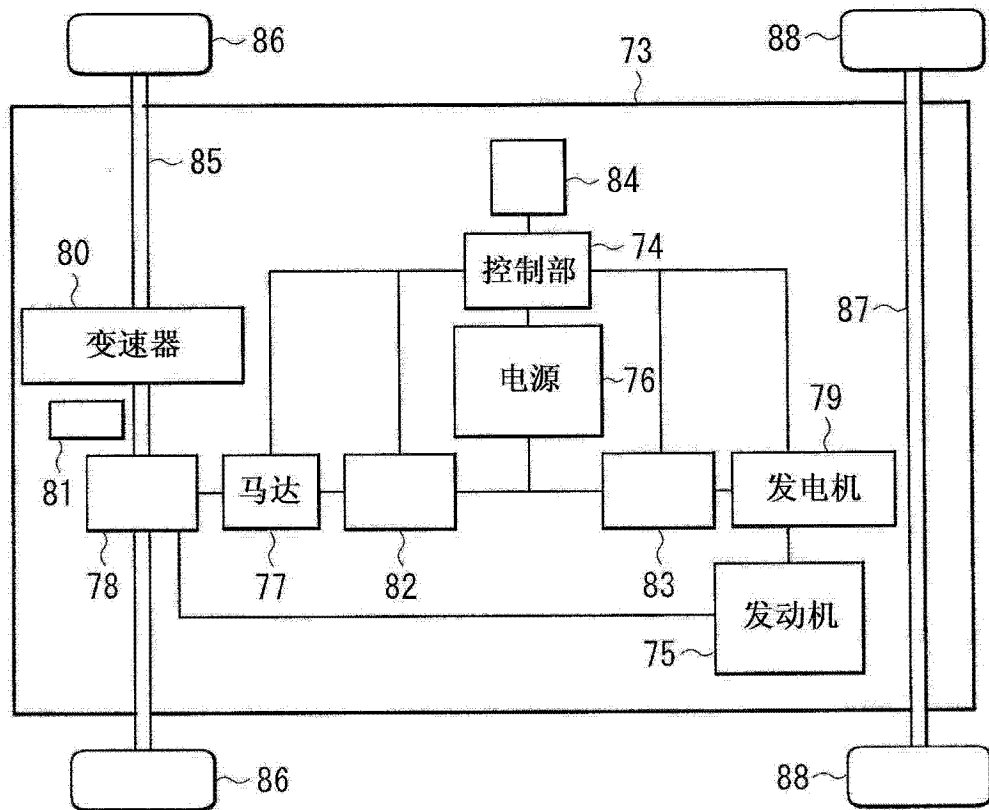


图 6

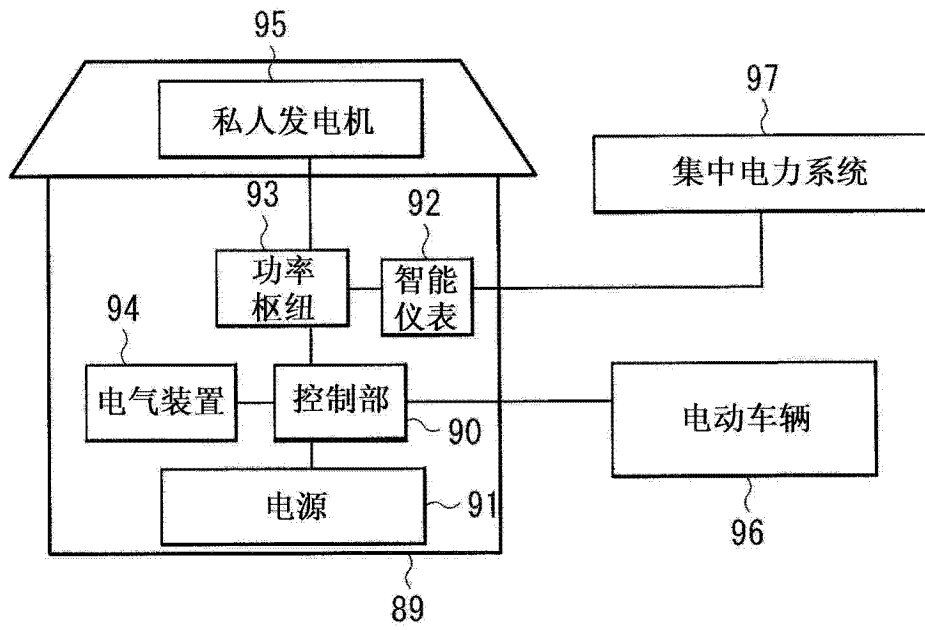


图 7

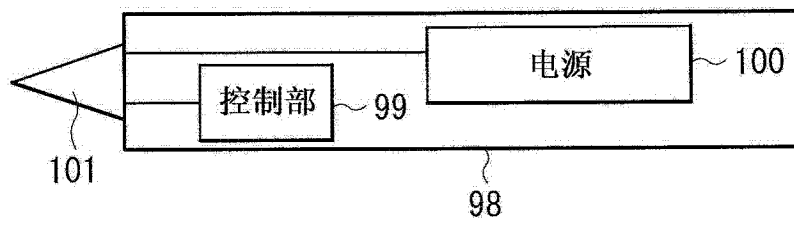


图 8