



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115336064 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 11

(21) 申请号 202180023272.1

(22) 申请日 2021.03.18

(30) 优先权数据

2020-054998 2020.03.25 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.09.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/011260 2021.03.18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/193388 JA 2021.09.30

(71) 申请人 三井化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 菅原敬 野木荣信 永川桂大

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

专利代理师 焦成美

(51) Int.Cl.

H01M 10/052 (2006.01)

H01M 4/131 (2006.01)

H01M 4/505 (2006.01)

H01M 4/525 (2006.01)

H01M 4/587 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0567 (2006.01)

H01M 10/0569 (2006.01)

权利要求书1页 说明书13页 附图2页

(54) 发明名称

锂二次电池

(57) 摘要

锂二次电池,其包含:正极,所述正极包含含有下述式(X)表示的化合物的正极活性物质、和含有重均分子量为30万以上95万以下的聚偏二氟乙烯的粘结剂;负极;和非水电解液,所述非水电解液含有二氟磷酸锂及单氟磷酸锂中的至少一者。式(X)中,a、b及c各自独立地大于0且小于1.00,并且a、b及c的合计为0.99~1.00。
$$\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_2 \cdots (\text{X})$$

1. 锂二次电池,其包含:

正极,所述正极包含含有下述式(X)表示的化合物的正极活性物质、和含有重均分子量为30万以上95万以下的聚偏二氟乙烯的粘结剂;

负极;和

非水电解液,所述非水电解液含有二氟磷酸锂及单氟磷酸锂中的至少一者,



式(X)中,a、b及c各自独立地大于0且小于1.00,并且a、b及c的合计为0.99~1.00。

2. 如权利要求1所述的锂二次电池,其中,相对于所述非水电解液的总量而言的、所述二氟磷酸锂及所述单氟磷酸锂的总含量为0.01质量%~5质量%。

3. 如权利要求1或2所述的锂二次电池,其中,所述正极包含正极复合材料层和正极集电体,所述正极复合材料层含有所述正极活性物质和所述粘结剂,相对于所述正极复合材料层的总量而言的所述聚偏二氟乙烯的含量为0.01质量%以上10质量%以下。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的锂二次电池,其中,所述负极包含含有石墨材料的负极活性物质。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的锂二次电池,其中,所述非水电解液含有:
非水溶剂,其包含碳酸亚乙酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)和碳酸甲乙酯(EMC);和
电解质,其包含含氟的锂盐。

6. 如权利要求5所述的锂二次电池,其满充电时的充电电压为3.5V以上。

锂二次电池

技术领域

[0001] 本公开文本涉及锂二次电池。

背景技术

[0002] 一直以来,对锂二次电池等电池中使用的电池用非水电解液进行了各种研究。

[0003] 例如,专利文献1中,作为同时实现了气体产生的抑制和低电阻的非水电解质电池,公开了下述非水电解质电池,其包含:正极;负极,其含有作为活性物质的单斜晶型二氧化钛或 $\text{Li}_{4+a}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($-0.5 \leq a \leq 3$) 和作为粘结剂的分子量为40万以上100万以下的聚偏二氟乙烯,且满足下述式(I);和非水电解质,其含有二氟磷酸盐或单氟磷酸盐中的至少任一者。

[0004] $0.1 \leq (P2/P1) \leq 0.4$ (I)

[0005] 此处,P1为通过对上述负极的表面进行光电子分光测定而得到的光谱中在689~685eV的范围内出现的峰的强度,P2为上述光谱中在684~680eV的范围内出现的峰的强度。

[0006] 专利文献1:国际公开第2017/154908号

发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

[0008] 然而,有时要求使保存后的电池电阻进一步降低。

[0009] 本公开文本的一个方式的目的在于提供保存后的电池电阻降低的锂二次电池。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 用于解决上述课题的手段包含以下的方式。

[0012] <1> 锂二次电池,其包含:

[0013] 正极,所述正极包含含有下述式(X)表示的化合物的正极活性物质、和含有重均分子量为30万以上95万以下的聚偏二氟乙烯的粘结剂;

[0014] 负极;和

[0015] 非水电解液,所述非水电解液含有二氟磷酸锂及单氟磷酸锂中的至少一者。

[0016] $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_2 \cdots$ (X)

[0017] (式(X)中,a、b及c各自独立地大于0且小于1.00,并且a、b及c的合计为0.99~1.00。)

[0018] <2> 如<1>所述的锂二次电池,其中,相对于上述非水电解液的总量而言的、上述二氟磷酸锂及上述单氟磷酸锂的总含量为0.01质量%~5质量%。

[0019] <3> 如<1>或<2>所述的锂二次电池,其中,上述正极包含正极复合材料层和正极集电体,所述正极复合材料层含有上述正极活性物质和上述粘结剂,相对于上述正极复合材料层的总量而言的上述聚偏二氟乙烯的含量为0.01质量%以上10质量%以下。

[0020] <4> 如<1>~<3>中任一项所述的锂二次电池,其中,上述负极包含含有石墨材料的负极活性物质。

[0021] <5> 如<1>~<4>中任一项所述的锂二次电池,其中,上述非水电解液含有:

- [0022] 非水溶剂,其包含碳酸亚乙酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)和碳酸甲乙酯(EMC);和
- [0023] 电解质,其包含含氟的锂盐。
- [0024] <6>如<5>所述的锂二次电池,其满充电时的充电电压为3.5V以上。
- [0025] 发明的效果
- [0026] 根据本公开文本的一个方式,提供保存后的电池电阻降低的锂二次电池。

附图说明

- [0027] [图1]为示出本公开文本的锂二次电池的一例即层压型电池的一例的概略立体图。
- [0028] [图2]为被收容于图1所示的层压型电池中的层叠型电极体的、厚度方向的概略截面图。
- [0029] [图3]为示出本公开文本的锂二次电池的另一例即纽扣型电池的一例的概略截面图。

具体实施方式

- [0030] 本说明书中,使用“~”表示的数值范围是指包含记载于“~”的前后的数值作为下限值及上限值的范围。
- [0031] 本说明书中,就组合物中的各成分的量而言,在组合物中存在多种属于各成分的物质,的情况下,只要没有特别说明,是指组合物中存在的该多种物质的合计量。
- [0032] (锂二次电池)
- [0033] 本公开文本的锂二次电池包含:正极,所述正极包含含有下述式(X)表示的化合物的正极活性物质、和含有重均分子量为30万以上95万以下的聚偏二氟乙烯的粘结剂;负极;和非水电解液,其含有二氟磷酸锂及单氟磷酸锂中的至少一者。
- [0034] $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_2 \cdots (\text{X})$
- [0035] 式(X)中,a、b及c各自独立地大于0且小于1.00,并且a、b及c的合计为0.99~1.00。
- [0036] <正极>
- [0037] 正极包含:正极活性物质,其含有上述式(X)表示的化合物(也称为“化合物(X)”);和粘结剂,其含有重均分子量为30万以上95万以下的聚偏二氟乙烯。
- [0038] 正极为能够吸藏及释放锂离子的正极。
- [0039] 正极优选具备正极复合材料层和正极集电体,所述正极复合材料层含有正极活性物质及粘结剂。
- [0040] 正极复合材料层设置于正极集电体的表面的至少一部分。
- [0041] (正极活性物质)
- [0042] 本公开文本的锂二次电池中的正极包含化合物(X)。
- [0043] 作为化合物(X)的具体例,可举出 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 等。
- [0044] 式(X)中,优选地,a大于0.4且小于1,b大于0且小于0.6,c大于0且小于0.6,并且a、b及c的合计为1。
- [0045] 式(X)中,a更优选为0.42~0.90,进一步优选为0.45~0.90,进一步优选为0.48~

0.90。

[0046] 式(X)中,b更优选为0.08~0.55,进一步优选为0.10~0.50,进一步优选为0.10~0.40。

[0047] 式(X)中,c更优选为0.08~0.55,进一步优选为0.10~0.50,进一步优选为0.10~0.30。

[0048] 作为化合物(X),优选 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、或 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 。

[0049] 正极活性物质可以包含下述通式(Y)表示的含锂的复合氧化物(以下,也称为“NCA”)。

[0050] $\text{Li}_t\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ …通式(Y)

[0051] (通式(Y)中,t为0.95以上1.15以下,x为0以上0.3以下,y为0.1以上0.2以下,x及y的合计小于0.5。)

[0052] 作为NCA的具体例,可举出 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 等。

[0053] 正极活性物质可以使用1种,也可以混合2种以上而使用。正极活性物质的导电性不充分的情况下,可以与导电性助剂一起使用而构成正极。作为导电性助剂,可示例炭黑、非晶晶须、石墨等碳材料。

[0054] (粘结剂)

[0055] 本公开文本的锂二次电池中的正极包含含有重均分子量为30万以上95万以下的聚偏二氟乙烯(以下,也称为“PVDF”)的粘结剂。由此,能够降低保存后的电池电阻。

[0056] 从进一步降低保存后的电池电阻的观点考虑,PVDF的重均分子量优选为35万以上90万以下,更优选为42万以上85万以下。

[0057] 作为正极中含有的粘结剂,可以包含聚偏二氟乙烯(PVDF)以外的物质,例如,可举出聚乙酸乙烯酯、聚甲基丙烯酸甲酯、硝基纤维素、氟树脂(其中,不包括PVDF。)、橡胶粒子等。

[0058] 作为氟树脂,可举出聚四氟乙烯(PTFE)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物等。

[0059] 作为橡胶粒子,可举出苯乙烯-丁二烯橡胶粒子、丙烯腈橡胶粒子等。

[0060] 粘结剂可以单独使用1种,也可根据需要组合2种以上而使用。

[0061] 相对于粘结剂总量而言,粘结剂中的重均分子量为30万以上95万以下的聚偏二氟乙烯的含量优选为90质量%以上,更优选为95质量%以上,进一步优选为98质量%以上,特别优选为100质量%。

[0062] (正极集电体)

[0063] 作为正极集电体,可以使用各种物质,例如,可使用金属或合金。

[0064] 作为正极集电体,更具体而言,可举出铝、镍、SUS等。其中,从导电性的大小与成本的均衡性的观点考虑,优选铝。此处,“铝”是指纯铝或铝合金。

[0065] 作为正极集电体,尤其优选铝箔。

[0066] 作为铝箔,没有特别限定,可举出A1085材、A3003材等。

[0067] 本公开文本的锂二次电池中的正极具备包含正极活性物质和粘结剂的正极复合材料层、以及正极集电体的情况下,重均分子量为30万以上95万以下的聚偏二氟乙烯相对

于正极复合材料层的总量而言的含量优选为0.01质量%以上10质量%以下,更优选为0.1质量%以上9质量%以下,进一步优选为1质量%以上8质量%以下,进一步优选为1质量%以上7质量%以下,特别优选为2质量%以上5质量%以下。

[0068] 相对于正极复合材料层的总量而言,正极复合材料层中的正极活性物质的含量例如为10质量%以上,优选为30质量%以上,进一步优选为50质量%以上,特别优选为70质量%以上。

[0069] 另外,正极复合材料层中的正极活性物质的含量例如为99.9质量%以下,优选为99质量%以下。

[0070] (导电助剂)

[0071] 正极具备正极集电体和正极复合材料层的情况下,正极复合材料层优选包含导电助剂。

[0072] 作为导电助剂,可使用已知的导电助剂。

[0073] 作为导电助剂,可使用已知的导电助剂。

[0074] 作为已知的导电助剂,只要为具有导电性的碳材料即可,没有特别限定,可以将石墨、炭黑、导电性碳纤维(碳纳米管、碳纳米纤维、碳纤维)、富勒烯等单独使用或者并用2种以上。

[0075] 作为市售的炭黑,例如,可举出TOKABLACK#4300、#4400、#4500、#5500等(TOKAI CARBON CO., LTD. 制,炉黑)、PRINTEXL等(Degussa公司制,炉黑)、Raven7000、5750、5250、5000ULTRAI、5000ULTRA等、Conductex SC ULTRA、Conductex 975ULTRA等、PUER BLACK100、115、205等(Columbian公司制,炉黑)、#2350、#2400B、#2600B、#30050B、#3030B、#3230B、#3350B、#3400B、#5400B等(三菱化学公司制,炉黑)、MONARCH1400、1300、900、VulcanXC-72R、BlackPearls2000、LITX-50、LITX-200等(Cabot公司制,炉黑)、Ensaco250G、Ensaco260G、Ensaco350G、Super-P (TIMCAL公司制)、KETJENBLACK EC-300J、EC-600JD(Akzo公司制)、DENKA BLACK、DENKA BLACK HS-100、FX-35(电气化学工业公司制,乙炔黑)等。

[0076] 作为石墨,例如,可举出人造石墨、天然石墨(例如,鳞片状石墨、块状石墨、土状石墨等)等,但不限于这些。

[0077] (其他成分)

[0078] 正极具备正极集电体和正极复合材料层的情况下,正极复合材料层可以除了包含上述各成分外还包含其他成分。

[0079] 作为其他成分,可举出增稠剂、表面活性剂、分散剂、润湿剂、消泡剂等。

[0080] (正极复合材料层的形成方法)

[0081] 正极复合材料层例如可通过下述方式形成:将包含正极活性物质及粘结剂的正极复合材料浆料涂布于正极集电体的表面,使其干燥。

[0082] 作为正极复合材料浆料中包含的溶剂,优选N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等有机溶剂。

[0083] 在对正极集电体涂布正极合剂浆料、并使其干燥的方面,涂布方法及干燥方法没有特别限定。

[0084] 作为涂布方法,例如,可举出缝模涂布、斜板式涂布、幕式涂布、凹版涂布等。

[0085] 作为干燥方法,可举出:利用温风、热风、低湿风进行的干燥;真空干燥;利用红外

线(例如远红外线)照射进行的干燥。

[0086] 关于干燥时间及干燥温度,没有特别限定,干燥时间例如为1分钟~30分钟,干燥温度例如为40℃~80℃。

[0087] 正极复合材料层的制造方法优选具有下述工序:在正极集电体上涂布正极合剂浆料并使其干燥,然后,基于使用了模压机、辊压机等的加压处理来降低正极活性物质层的空隙率。

[0088] <负极>

[0089] 本公开文本的锂二次电池中的负极为能够吸藏及释放锂离子的负极。

[0090] 负极优选包含至少1种能够吸藏及释放锂离子的负极活性物质。

[0091] 负极更优选具备:负极集电体;和含有负极活性物质及粘结剂的负极复合材料层。

[0092] 负极复合材料层设置于负极集电体的表面的至少一部分。

[0093] (负极活性物质)

[0094] 作为负极活性物质,只要为能够吸藏及释放锂离子的物质即可,没有特别限制。

[0095] 作为负极活性物质,例如,可以使用选自由金属锂、含锂的合金、可与锂进行合金化的金属或合金、可进行锂离子的掺杂·脱掺杂的氧化物、可进行锂离子的掺杂·脱掺杂的过渡金属氮化物、及可进行锂离子的掺杂·脱掺杂的碳材料组成的组中的至少一种(可以单独使用,也可以使用包含它们中的2种以上的混合物)。

[0096] 作为负极活性物质,优选能够进一步提高电池的满充电时的充电电压(即,从正极电位减去负极电位的电位差)(例如使其为3.5V以上)的负极活性物质。

[0097] 电池的满充电时的充电电压高(例如3.5V以上)的情况下,更有效地获得由将正极中的聚偏二氟乙烯的重均分子量限定为30万以上95万以下所带来的效果(即,使保存后的电池电阻降低的效果)。

[0098] 关于电池的满充电时的充电电压的优选范围,可以参照后述的本公开文本的锂二次电池的满充电时的充电电压的优选范围。

[0099] 作为负极活性物质,从能够进一步提高电池的满充电时的充电电压(例如使其为3.5V以上)的观点考虑,优选能够掺杂·脱掺杂锂离子的碳材料。

[0100] 作为上述碳材料,可举出炭黑、活性炭、石墨材料(例如,人造石墨、天然石墨等)、非晶质碳材料等。

[0101] 上述碳材料的形态可以为纤维状、球状、马铃薯状、小片状中的任意形态。

[0102] 上述碳材料的粒径没有特别限定,例如为5 μm ~50 μm ,优选为20 μm ~30 μm 。

[0103] 作为非晶质碳材料,具体而言,可示例硬碳、焦炭、于1500℃以下进行烧成而得到的中间相碳微球(MCMB)、中间相沥青碳纤维(MCF)等。

[0104] 负极优选包含含有石墨材料的负极活性物质。

[0105] 负极包含含有石墨材料的负极活性物质的情况下,能够进一步提高电池的满充电时的充电电压(例如使其为3.5V以上)。

[0106] 作为石墨材料,可举出天然石墨、人造石墨。

[0107] 作为人造石墨,可使用石墨化MCMB、石墨化MCF等。

[0108] 另外,作为石墨材料,也可以使用含有硼的石墨材料等。

[0109] 另外,作为石墨材料,也可使用经金、铂、银、铜、锡等金属被覆的石墨材料、经非晶

质碳被覆的石墨材料、将非晶质碳和石墨混合而成的石墨材料。

[0110] 上述碳材料可以使用1种,也可以混合2种以上而使用。

[0111] (导电助剂)

[0112] 负极具备负极集电体和负极复合材料层的情况下,负极复合材料层优选包含导电助剂。

[0113] 作为导电助剂,可使用已知的导电助剂。

[0114] 负极复合材料层中可包含的导电助剂的具体例与前述的、正极复合材料层中可包含的导电助剂的具体例同样。

[0115] (其他成分)

[0116] 负极具备负极集电体和负极复合材料层的情况下,负极复合材料层可以除了包含上述各成分外还包含其他成分。

[0117] 作为其他成分,可举出增稠剂、表面活性剂、分散剂、润湿剂、消泡剂等。

[0118] (负极复合材料层的形成方法)

[0119] 负极复合材料层例如可通过下述方式形成:将包含负极活性物质及粘结剂的负极复合材料浆料涂布于负极集电体的表面,使其干燥。

[0120] 作为负极复合材料浆料中包含的溶剂,优选使用水,根据需要,例如,为了提高向集电体的涂布性,也可以使用与水相容的液态介质。

[0121] 作为与水相容的液态介质,可举出醇类、二醇类、溶纤剂类、氨基醇类、胺类、酮类、羧酸酰胺类、磷酸酰胺类、亚矾类、羧酸酯类、磷酸酯类、醚类、腈类等,可以在与水相容的范围内使用。

[0122] 负极复合材料层的形成方法的优选方式与前述的、正极复合材料层的形成方法的优选方式同样。

[0123] <隔膜>

[0124] 作为本公开文本的锂二次电池中的隔膜,例如,可举出包含聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚酯、纤维素、聚酰胺等树脂的多孔质平板。另外,作为隔膜,也可举出包含上述树脂的无纺布。

[0125] 作为优选例,可举出以一种或二种以上的聚烯烃树脂为主体而构成的单层或多层结构的多孔性树脂片材。

[0126] 隔膜的厚度例如可以为 $5\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 。

[0127] 隔膜优选配置于正极与负极之间。

[0128] <非水电解液>

[0129] 本公开文本的锂二次电池中的非水电解液含有二氟磷酸锂(LiPO_2F_2 ;也称为“LiDFP”)及单氟磷酸锂($\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$)中的至少一者。

[0130] 非水电解液优选含有:非水溶剂,其包含碳酸亚乙酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)和碳酸甲乙酯(EMC);和电解质,其包含含氟的锂盐。

[0131] 根据本公开文本的锂二次电池中的非水电解液、与前述的正极的组合,可降低保存后的电池电阻。

[0132] 获得上述效果的原因不明确,推测如下。

[0133] 本公开文本的锂二次电池的正极包含重均分子量为30万以上95万以下的聚偏二

氟乙烯作为粘结剂。认为通过包含该范围的重均分子量的聚偏二氟乙烯,使得正极内的正极活性物质彼此的空间成为不易阻碍锂离子、电子的扩散性的程度的适度距离。并且,若在正极活性物质之间确保了适度的空间,则非水电解液的液体流动性提高,非水电解液所包含的二氟磷酸锂及单氟磷酸锂中的至少一者容易稳定地供给至正极活性物质的表面。因此认为,在保存期间,正极电阻的增加被抑制,结果,保存后的电池电阻降低。

[0134] 相对于非水电解液的总量而言的、二氟磷酸锂及单氟磷酸锂的总含量没有特别限制,从保存后的电池电阻的降低的观点考虑,优选为0.01质量%~5质量%。

[0135] 相对于非水电解液的总量而言的二氟磷酸锂及单氟磷酸锂的总含量为0.1质量%以上的情况下,更有效地发挥由本公开文本的非水电解液带来的效果。相对于非水电解液的总量而言的二氟磷酸锂及单氟磷酸锂的总含量更优选为0.2质量%以上,进一步优选为0.3质量%以上,进一步优选为0.5质量%以上。

[0136] 相对于非水电解液的总量而言的二氟磷酸锂及单氟磷酸锂的总含量为5.0质量%以下的情况下,非水电解液的化学稳定性进一步提高。

[0137] 相对于非水电解液的总量而言的二氟磷酸锂及单氟磷酸锂的总含量更优选为3.0质量%以下,进一步优选为2.0质量%以下,进一步优选为1.0质量%以下。

[0138] 本公开文本的锂二次电池中的非水电解液可以包含二氟磷酸锂及单氟磷酸锂中的至少一者作为电池用添加剂,也可以包含二氟磷酸锂及单氟磷酸锂中的至少一者作为电解质的供给源。

[0139] 本公开文本的锂二次电池中的非水电解液包含上述二氟磷酸锂及单氟磷酸锂中的至少一者作为电解质的供给源的情况下,电解质的浓度优选为0.1mol/L~3mol/L,更优选为0.5mol/L~2mol/L。

[0140] 需要说明的是,实际上对将电池解体而采集的非水电解液进行分析时,有时也会发生上述二氟磷酸锂及单氟磷酸锂中的至少一者的量相较于向非水电解液中添加的添加量而言减少的情况。因此,即使在从电池取出的非水电解液中能检测到即使少量的上述二氟磷酸锂及单氟磷酸锂中的至少一者的情况下,也包括在本公开文本的锂二次电池中的非水电解液的范围内。

[0141] 另外,即使在无法从非水电解液中检测到上述二氟磷酸锂及单氟磷酸锂中的至少一者的情况下,在非水电解液中、电极的被膜中检测到来自上述二氟磷酸锂及单氟磷酸锂中的至少一者的分解物的化合物的情况也被认为是包括在本公开文本的锂二次电池中的非水电解液的范围内。

[0142] 这些处理对于非水电解液中可含有的上述二氟磷酸锂及单氟磷酸锂中的至少一者以外的化合物而言也同样。

[0143] <非水溶剂>

[0144] 本公开文本的锂二次电池中的非水电解液优选含有至少1种非水溶剂。

[0145] 作为非水溶剂,例如,可举出环状碳酸酯类、含氟环状碳酸酯类、链状碳酸酯类、含氟链状碳酸酯类、脂肪族羧酸酯类、含氟脂肪族羧酸酯类、 γ -内酯类、含氟 γ -内酯类、环状醚类、含氟环状醚类、链状醚类、含氟链状醚类、腈类、酰胺类、内酰胺类、硝基甲烷、硝基乙烷、环丁砜、磷酸三甲酯、二甲基亚砜、二甲基亚砜磷酸等。

[0146] 作为环状碳酸酯类,例如,可举出碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯

(BC) 等。

[0147] 作为含氟环状碳酸酯类,例如,可举出氟代碳酸亚乙酯(FEC)等。

[0148] 作为链状碳酸酯类,例如,可举出碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸甲基丙基酯(MPC)、碳酸乙基丙基酯(EPC)、碳酸二丙酯(DPC)、等。

[0149] 作为脂肪族羧酸酯类,例如,可举出甲酸甲酯、乙酸甲酯、丙酸甲酯、丁酸甲酯、异丁酸甲酯、三甲基丁酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸乙酯、丙酸乙酯、丁酸乙酯、异丁酸乙酯、三甲基丁酸乙酯等。

[0150] 作为 γ -内酯类,例如,可举出 γ -丁内酯、 γ -戊内酯等。

[0151] 作为环状醚类,例如,可举出四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、四氢吡喃、1,3-二氧杂环戊烷、4-甲基-1,3-二氧杂环戊烷、1,3-二氧杂环己烷、1,4-二氧杂环己烷等。

[0152] 作为链状醚类,例如,可举出1,2-乙氧基乙烷(DEE)、乙氧基甲氧基乙烷(EME)、乙醚、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二丁氧基乙烷等。

[0153] 作为腈类,例如,可举出乙腈、戊二腈、己二腈、甲氧基乙腈、3-甲氧基丙腈等。

[0154] 作为酰胺类,例如,可举出N,N-二甲基甲酰胺等。

[0155] 作为内酰胺类,例如,可举出N-甲基吡咯烷酮、N-甲基噁唑烷酮、N,N'-二甲基咪唑啉酮等。

[0156] 非水溶剂优选包含选自自由环状碳酸酯类、含氟环状碳酸酯类、链状碳酸酯类、及含氟链状碳酸酯类组成的组中的至少1种。就非水电解液而言,更优选为包含碳酸亚乙酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)和碳酸甲乙酯(EMC)的非水溶剂。

[0157] 该情况下,环状碳酸酯类、含氟环状碳酸酯类、链状碳酸酯类、及含氟链状碳酸酯类在非水溶剂中所占的总比例优选为50质量%~100质量%,更优选为60质量%~100质量%,进一步优选为80质量%~100质量%。

[0158] 另外,非水溶剂优选包含选自自由环状碳酸酯类及链状碳酸酯类组成的组中的至少1种。

[0159] 该情况下,环状碳酸酯类及链状碳酸酯类在非水溶剂中所占的总比例优选为50质量%~100质量%,更优选为60质量%~100质量%,进一步优选为80质量%~100质量%。

[0160] 非水溶剂在非水电解液中所占的比例优选为60质量%以上,更优选为70质量%以上。

[0161] 非水溶剂在非水电解液中所占的比例的上限也受其他成分(电解质等)含量的影响,上限例如为99质量%,优选为97质量%,进一步优选为90质量%。

[0162] 从进一步提高电解质的解离性及离子的迁移率的观点考虑,非水溶剂的特性粘度优选于25℃为10.0mPa·s以下。

[0163] <电解质>

[0164] 非水电解液优选含有至少1种作为含氟的锂盐(以下,也称为“含氟锂盐”)的电解质。

[0165] 作为含氟锂盐,例如可举出:

[0166] 六氟化磷酸锂(LiPF₆)、四氟化硼酸锂(LiBF₄)、六氟化砷酸锂(LiAsF₆)、六氟化钽酸锂(LiTaF₆)等无机酸阴离子盐;

[0167] 三氟甲烷磺酸锂(LiCF₃SO₃)、双(氟磺酰基)酰亚胺锂(Li(FSO₂)₂N)、双(三氟甲烷

磺酰基) 酰亚胺锂 ($\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$)、双(五氟乙烷磺酰基) 酰亚胺锂 ($\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$) 等有机酸阴离子盐;

[0168] 等等。

[0169] 作为含氟锂盐,特别优选 LiPF_6 。

[0170] 非水电解液可以含有作为不含氟的锂盐的电解质。

[0171] 作为不含氟的锂盐,可举出高氯酸锂 (LiClO_4)、四氯化铝酸锂 (LiAlCl_4)、十氯十硼酸锂 ($\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$) 等。

[0172] 含氟锂盐在非水电解液所含有的电解质整体中所占的比例优选为50质量%~100质量%,更优选为60质量%~100质量%,进一步优选为80质量%~100质量%。

[0173] LiPF_6 在非水电解液所含有的电解质整体中所占的比例优选为50质量%~100质量%,更优选为60质量%~100质量%,进一步优选为80质量%~100质量%。

[0174] 非水电解液中的电解质的浓度优选为0.1mol/L~3mol/L,更优选为0.5mol/L~2mol/L。

[0175] 非水电解液中的 LiPF_6 的浓度优选为0.1mol/L~3mol/L,更优选为0.5mol/L~2mol/L。

[0176] <具有不饱和键的环状碳酸酯>

[0177] 从进一步提高非水电解液的化学稳定性的观点考虑,本公开文本的锂二次电池中的非水电解液优选含有至少1种具有不饱和键的环状碳酸酯。

[0178] 作为具有不饱和键的环状碳酸酯,例如,可举出碳酸亚乙烯酯系化合物、碳酸亚乙酯系化合物、或亚甲基碳酸亚乙酯 (Methylene ethylene Carbonate) 系化合物等。

[0179] 作为碳酸亚乙烯酯系化合物,例如,可举出碳酸亚乙烯酯 (别名:1,3-二氧杂环戊烯-2-酮)、甲基碳酸亚乙烯酯 (别名:4-甲基-1,3-二氧杂环戊烯-2-酮)、乙基碳酸亚乙烯酯 (别名:4-乙基-1,3-二氧杂环戊烯-2-酮)、4,5-二甲基-1,3-二氧杂环戊烯-2-酮、4,5-二乙基-1,3-二氧杂环戊烯-2-酮、4-氟-1,3-二氧杂环戊烯-2-酮、4-三氟甲基-1,3-二氧杂环戊烯-2-酮等。

[0180] 作为碳酸亚乙酯系化合物,例如,可举出碳酸亚乙酯 (别名:4-乙基-1,3-二氧杂环戊-2-酮)、4-甲基-4-乙基-1,3-二氧杂环戊-2-酮、4-乙基-4-乙基-1,3-二氧杂环戊-2-酮、4-正丙基-4-乙基-1,3-二氧杂环戊-2-酮、5-甲基-4-乙基-1,3-二氧杂环戊-2-酮、4,4-二乙基-1,3-二氧杂环戊-2-酮、4,5-二乙基-1,3-二氧杂环戊-2-酮等。

[0181] 作为亚甲基碳酸亚乙酯系化合物,可举出4-亚甲基-1,3-二氧杂环戊-2-酮、4,4-二甲基-5-亚甲基-1,3-二氧杂环戊-2-酮、4,4-二乙基-5-亚甲基-1,3-二氧杂环戊-2-酮等。

[0182] 作为具有不饱和键的环状碳酸酯,特别优选碳酸亚乙烯酯。

[0183] 非水电解液含有具有不饱和键的环状碳酸酯的情况下,相对于非水电解液的总量而言,具有不饱和键的环状碳酸酯的含量优选为0.1质量%~5.0质量%,更优选为0.2质量%~3.0质量%,进一步优选为0.2质量%~2.0质量%,进一步优选为0.3质量%~1.0质量%。

[0184] 非水电解液含有碳酸亚乙烯酯的情况下,相对于非水电解液的总量而言,碳酸亚乙烯酯的含量优选为0.1质量%~5.0质量%,更优选为0.2质量%~3.0质量%,进一步优选为0.2质量%~2.0质量%,进一步优选为0.3质量%~1.0质量%。

[0185] <非水电解液的制造方法>

[0186] 制造本公开文本的锂二次电池中的非水电解液的方法没有特别限定。就非水电解液而言,将各成分混合而制造即可。

[0187] 作为制造非水电解液的方法,例如,可举出包括下述工序的制造方法:

[0188] 使电解质溶解于非水溶剂而得到溶液的工序;和,

[0189] 向得到的溶液中添加二氟磷酸锂及单氟磷酸锂中的至少一者(及根据需要加入的其他添加剂)并混合,得到非水电解液的工序。

[0190] <电池的构成>

[0191] 本公开文本的锂二次电池可采用各种已知的形状,可形成为圆筒型、纽扣型、方型、层压型、膜型以及其他任意的形状。但是,无论形状如何,电池的基本结构是相同的,可根据目的实施设计变更。

[0192] 作为本公开文本的锂二次电池的例子,可举出层压型电池。

[0193] 图1为示出本公开文本的锂二次电池的一例即层压型电池的一例的概略立体图,图2为被收容于图1所示的层压型电池中的层叠型电极体的厚度方向的概略截面图。

[0194] 图1所示的层压型电池具备层压外部封装体1,在所述层压外部封装体1的内部收纳有非水电解液(图1中未图示)及层叠型电极体(图1中未图示),并且,通过将周缘部密封,从而将内部密闭。作为层压外部封装体1,例如可使用铝制的层压外部封装体。

[0195] 对于被收容在层压外部封装体1中的层叠型电极体而言,如图2所示,具备:正极板5与负极板6隔着隔膜7交替层叠而形成的层叠体;和包围该层叠体的周围的隔膜8。在正极板5、负极板6、隔膜7、及隔膜8中,含浸有本公开文本的非水电解液。

[0196] 上述层叠型电极体中的多个正极板5均介由正极极耳与正极端子2电连接(未图示),该正极端子2的一部分从上述层压外部封装体1的周端部向外侧突出(图1)。在层压外部封装体1的周端部中,正极端子2突出的部分被绝缘密封体4密封。

[0197] 同样地,上述层叠型电极体中的多个负极板6均介由负极极耳与负极端子3电连接(未图示),该负极端子3的一部分从上述层压外部封装体1的周端部向外侧突出(图1)。在层压外部封装体1的周端部中,负极端子3突出的部分被绝缘密封体4密封。

[0198] 需要说明的是,对于上述一例涉及的层压型电池而言,正极板5的数目成为5片,负极板6的数目成为6片,正极板5与负极板6隔着隔膜7、以两侧的最外层均成为负极板6的配置进行层叠。然而,关于层压型电池中的正极板的数目、负极板的数目、及配置,不限于上述例子,可进行各种变更,这是不言而喻的。

[0199] 作为本公开文本的锂二次电池的另一例,也可举出纽扣型电池。

[0200] 图3为示出本公开文本的锂二次电池的另一例即纽扣型电池的一例的概略立体图。

[0201] 对于图3所示的纽扣型电池而言,圆盘状负极12、注入了非水电解液的隔膜15、圆盘状正极11、根据需要的不锈钢、或铝等间隔板17、18以按照该顺序层叠的状态、被收纳在正极盒13(以下,也称为“电池盒”)与封口板14(以下,也称为“电池盒盖”)之间。正极盒13与封口板14隔着衬垫16被敛缝密封。

[0202] 上述例子中,作为被注入至隔膜15中的非水电解液,使用含有二氟磷酸锂及单氟磷酸锂中的至少一者的非水电解液。

[0203] 需要说明的是,本公开文本的锂二次电池也可以为使锂二次电池(充放电前的锂二次电池)进行充放电而得到的锂二次电池。

[0204] 即,本公开文本的锂二次电池可以通过以下方式制作的锂二次电池(经充放电的锂二次电池):首先,制作充放电前的锂二次电池,接下来,使该充放电前的锂二次电池进行1次以上充放电。

[0205] 本公开文本的锂二次电池的用途没有特别限定,可用于各种已知的用途。例如,可广泛应用于笔记本电脑、移动电脑、移动电话、立体声耳机、视频电影播放器、液晶电视机、手持吸尘器、电子记事本、计算器、收音机、备用电源用途、马达、汽车、电动汽车、摩托车、电动摩托车、自行车、电动自行车、照明器具、游戏机、钟表、电动工具、照相机等小型便携设备、大型设备。

[0206] 如前文所述,本公开文本的锂二次电池优选满充电时的充电电压高(例如3.5V以上)。满充电时的充电电压高的情况下,更有效地发挥由将正极中的聚偏二氟乙烯的重均分子量限定为30万以上95万以下所带来的效果(即,使保存后的电池电阻降低的效果)。

[0207] 本公开文本的锂二次电池的满充电时的充电电压优选为3.5V以上,更优选为3.7V以上,进一步优选为4.0V以上,进一步优选为4.0V以上。

[0208] 本公开文本的锂二次电池的满充电时的充电电压的上限优选为5.0V,更优选为4.8V,进一步优选为4.6V,进一步优选为4.2V。

[0209] 实施例

[0210] 以下,示出本公开文本的实施例,但本公开文本不受以下的实施例限制。

[0211] 需要说明的是,以下的实施例中,“添加量”是指相对于最终得到的非水电解液的总量而言的含量,“wt%”是指质量%。

[0212] (实施例1)

[0213] 按照以下的步骤,制作了具有图3所示的构成的纽扣型的锂二次电池(以下,也称为“纽扣型电池”)。

[0214] <负极的制作>

[0215] 用水溶剂将非晶涂覆天然石墨(97质量份)、羧甲基纤维素(1质量份)及SBR胶乳(2质量份)混炼,制备了糊状的负极合剂浆料。

[0216] 接下来,将该负极合剂浆料涂布于厚度为10 μm 的带状铜箔制的负极集电体,进行干燥后,用辊压机进行压缩,得到由负极集电体和负极活性物质层形成的片状的负极。此时的负极活性物质层的涂布密度为10 mg/cm^2 ,填充密度为1.5 g/ml 。

[0217] <正极的制作>

[0218] 以N-甲基吡咯烷酮作为溶剂,将 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (90质量份)、乙炔黑(5质量份)及重均分子量为81.5万的PVDF(5质量份)混炼,制备了糊状的正极合剂浆料。

[0219] 接下来,将该正极合剂浆料涂布于厚度为20 μm 的带状铝箔的正极集电体上,进行干燥后,用辊压机进行压缩,得到由正极集电体和正极活性物质层形成的片状的正极。此时的正极活性物质层的涂布密度为16 mg/cm^2 ,填充密度为2.5 g/ml 。

[0220] <非水电解液的制备>

[0221] 作为非水溶剂,将碳酸亚乙酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)和碳酸甲乙酯(EMC)以分别为30:35:35(体积比)的比例混合,得到混合溶剂。

[0222] 在得到的混合溶剂中溶解作为电解质的 LiPF_6 ，使得最终制备的非水电解液中的电解质浓度成为1.2摩尔/升。

[0223] 将二氟磷酸锂(也称为“LiDFP”。)以相对于非水电解液的总量而言成为1.0质量%的方式溶解于得到的溶液中，得到非水电解液。

[0224] <基准用的非水电解液的制备>

[0225] 此外，作为基准用的非水电解液(以下，也称为“基准非水电解液”。)，除了不含有LiDFP以外，与上述非水电解液的制备同样地操作，得到基准非水电解液。

[0226] <纽扣型电池的制作>

[0227] 分别地，以14mm的直径将上述负极冲裁成圆盘状，以13mm的直径将上述正极冲裁成圆盘状，分别得到纽扣状的负极及纽扣状的正极。另外，将厚度为20 μm 的微多孔性聚乙烯膜冲裁成直径为17mm的圆盘状，得到隔膜。

[0228] 将得到的纽扣状的负极、隔膜、及纽扣状的正极以该顺序在不锈钢制的电池盒(2032尺寸)内层叠，接下来，向该电池盒内注入上述非水电解液20 μL ，使其含浸至隔膜、正极和负极中。

[0229] 接下来，在正极上放置铝制的板(厚度为1.2mm，直径为16mm)及弹簧，隔着聚丙烯制的衬垫，将电池盒盖敛缝，由此，将电池密封。

[0230] 通过以上方式，得到直径为20mm、高度为3.2mm的具有图3所示的构成的纽扣型电池(即，纽扣型的锂二次电池)。

[0231] <基准用的纽扣型电池的制作>

[0232] 此外，作为基准用的纽扣型电池(以下，也称为“基准电池”。)，代替上述非水电解液而使用上述基准非水电解液(即，不含有LiDFP的非水电解液)，除此以外，与上述纽扣型电池的制作同样地操作，得到基准电池。

[0233] <高温保存后的电池电阻的评价>

[0234] 将得到的纽扣型电池及基准电池各自以恒定电压4.2V反复进行3次充放电，充电至SOC成为100%、电压成为4.2V。

[0235] 此处，充电电压(4.2V)为使电池满充电的状态下的充电电压。

[0236] 然后，将纽扣型电池及基准电池各自在60 $^{\circ}\text{C}$ 的环境下保管9天。在保管9天后的时间点，利用下述的方法求出直流电阻，作为保管9天后的电池的直流电阻。

[0237] (直流电阻的测定)

[0238] 将纽扣型电池及基准电池各自调节成SOC为50%的状态，接着于25 $^{\circ}\text{C}$ 以0.2mA的恒定电流进行放电，对从放电开始起10秒时的电位下降进行测定，由此测定了纽扣型电池及基准电池各自的直流电阻[Ω]。

[0239] 此外，关于纽扣型电池保管9天后的直流电阻的值，求出将基准电池保管9天后的直流电阻的值设为100时的相对值。将结果示于表1。

[0240] (实施例2~3、比较例1~2)

[0241] 关于正极中包含的PVDF，使用表1所示的重均分子量的PVDF，除此以外，与实施例1同样地制作纽扣型电池及基准电池，与实施例1同样地进行评价。将结果示于表1。

[0242] [表1]

	正极			保存9天后的电池的直流电阻(相对值; %)	
	粘结剂 (种类)	粘结剂 (添加量; wt%)	重均 分子量	基准电池 (非水电解液中无LiDfP)	纽扣型电池(非水 电解液中包含LiDfP)
比较例 1	PVDF	5	100万	100	119
[0243] 实施例 1	PVDF	5	81.5万	100	97
实施例 2	PVDF	5	63万	100	96
实施例 3	PVDF	5	45.5万	100	92
比较例 2	PVDF	5	28万	100	100

[0244] 如表1所示,可知在正极中包含的PVDF的重均分子量为30万以上95万以下的情况(即,实施例1~3的情况)下,通过使非水电解液含有LiDfP,获得了保存后的电池电阻的降低效果。

[0245] 与此相对,在正极中包含的PVDF的重均分子量大于95万的情况下,即使非水电解液含有LiDfP,也无法获得上述效果,保存后的电池电阻反而增加。另外,在正极中包含的PVDF的重均分子量小于30万的情况下,也同样地,即使非水电解液含有LiDfP,也无法获得上述效果。

[0246] 于2020年3月25日提出申请的日本专利申请2020-054998的全部公开内容通过参照并入本说明书中。

[0247] 本说明书中记载的所有文献、专利申请、及技术标准通过参照被并入本说明书中,各文献、专利申请、及技术标准通过参照被并入的程度与具体且分别地记载的情况的程度相同。

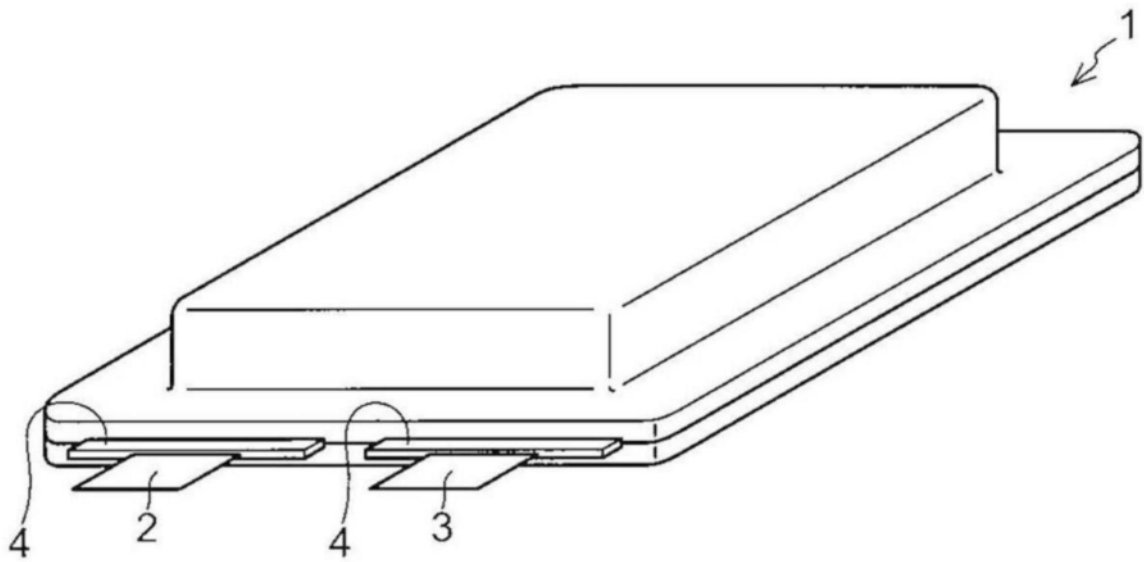


图1

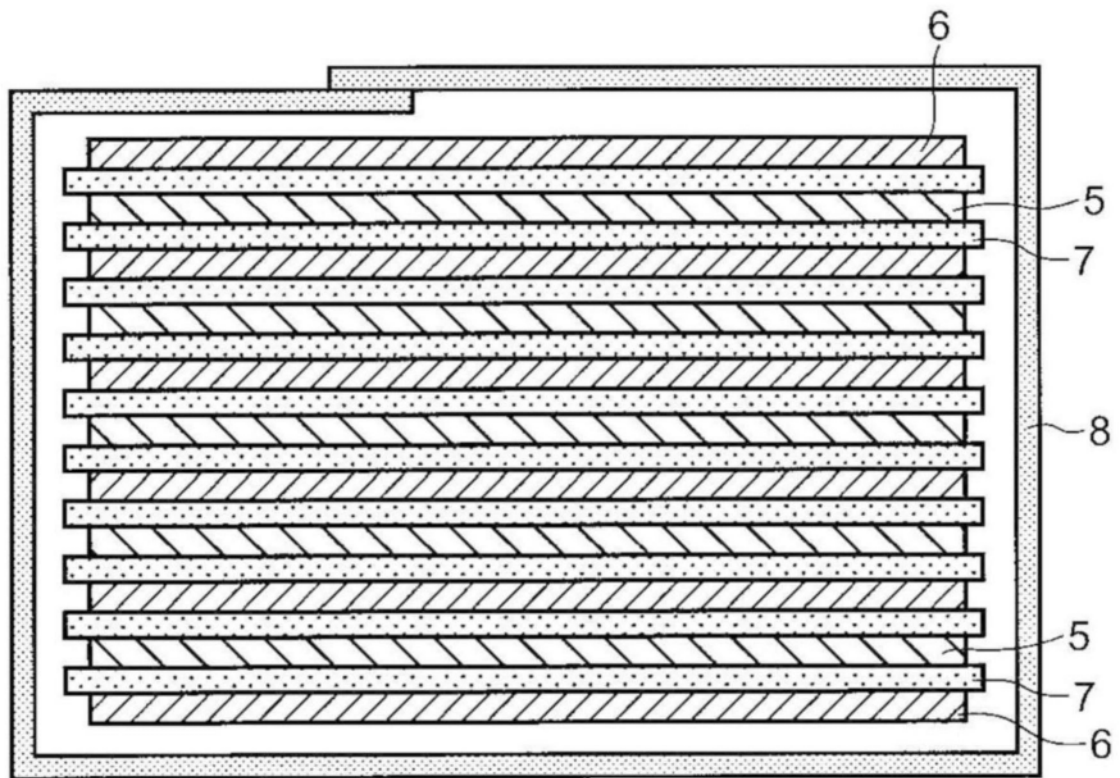


图2

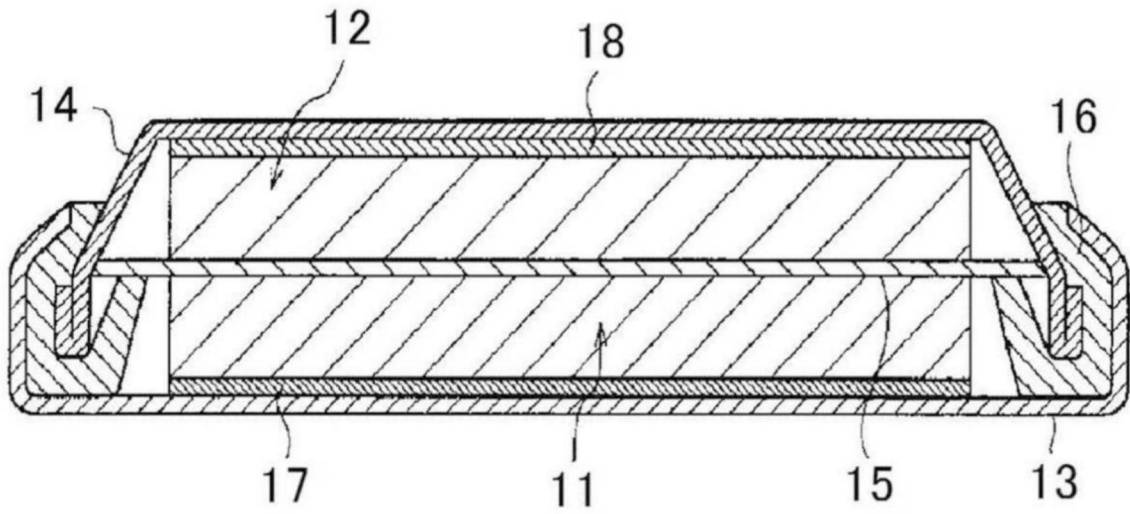


图3