



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I635640 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 09 月 11 日

(21)申請案號：103125723

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 07 月 28 日

(51)Int. Cl. : H01M10/056 (2010.01)

H01M10/056(2010.01)

C07F9/09 (2006.01)

(30)優先權：2013/07/31 日本

2013-159397

(71)申請人：艾迪科股份有限公司 (日本) ADEKA CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：橋詰洋子 HASHIZUME, YOKO (JP)；井上和彥 INOUE, KAZUHIKO (JP)；須藤信也 SUDO, SHINYA (JP)；須黑雅博 SUGURO, MASAHIRO (JP)；志村綠 SHIMURA, MIDORI (JP)；瀧敬之 TAKI, TAKAYUKI (JP)；渡邊裕知 WATANABE, HIROAKI (JP)；涉谷厚輝 SHIBUYA, ATSUKI (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

(56)參考文獻：

CN 102035045A

CN 103107363A

審查人員：吳容銘

申請專利範圍項數：4 項 圖式數：1 共 25 頁

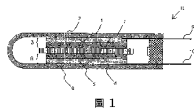
(54)名稱

鋰二次電池及鋰二次電池用電解液

LITHIUM SECONDARY CELL AND ELECTROLYTE FOR LITHIUM SECONDARY CELL

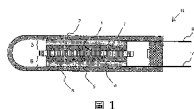
(57)摘要

本發明提供一種鋰二次電池，其可抑制負極活性物質伴隨充放電劣化且循環特性優良，特別是針對在高溫環境下使用而具有長使用壽命，並提供一種用於該鋰二次電池的鋰二次電池用電解液。本發明的鋰二次電池，具有浸漬伴隨充放電而吸收放出鋰的正極及負極的電解液，且負極包含矽系負極活性物質，其中，電解液包含以式(1)所示的不飽和磷酸酯；



(1) (式中，R1~R3 獨立而表示直接鍵結或是碳數 1 ~ 5 的伸烷基)。

The present invention provides a lithium secondary cell having excellent cycle characteristics in which degradation of the anode active material accompanying charging and discharging is suppressed, and long life, particularly when used in high temperature environments, and also provides an electrolyte for use in such a lithium secondary cell. The lithium secondary cell of the invention has an electrolyte into which the cathode and anode which store and release lithium during charging and discharging are immersed, wherein the anode contains a silicon based anode active material, and the electrolyte contains an unsaturated phosphate ester represented by formula (1) shown below. [Chemical Formula 1]



(1) (In the formula, each of R1to R3independently represents a direct bond or an alkylene group with a carbon number of 1 to 5.)

指定代表圖：

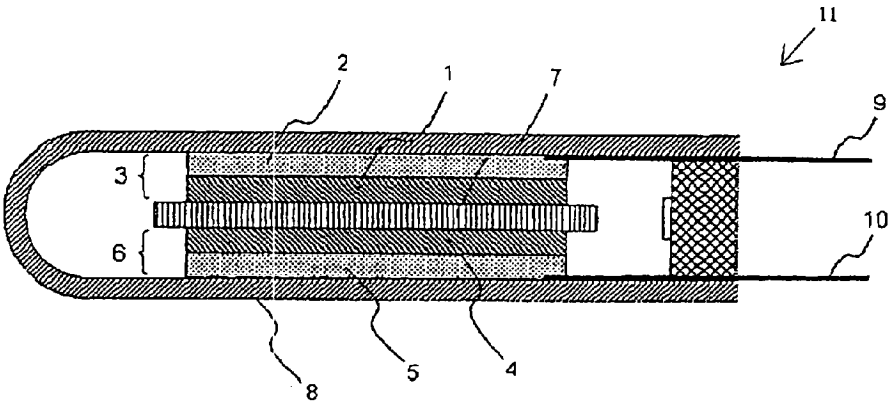


圖 1

符號簡單說明：

- 1 . . . 負極活性物質層
- 2 . . . 負極集電體
- 3 . . . 負極
- 4 . . . 正極活性物質層
- 5 . . . 正極集電體
- 6 . . . 正極
- 7 . . . 分隔件
- 8 . . . 外裝體
- 9 . . . 負極端子
- 10 . . . 正極端子
- 11 . . . 鋰二次電池

【發明說明書】

【中文發明名稱】 鋰二次電池及鋰二次電池用電解液

【英文發明名稱】 LITHIUM SECONDARY CELL AND ELECTROLYTE
FOR LITHIUM SECONDARY CELL

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種鋰二次電池，其為高容量，且特別是在高溫環境下使用的循環特性優良，使用壽命長；並關於一種用於鋰二次電池的鋰二次電池用電解液。

【先前技術】

【0002】

鋰二次電池被廣泛應用於行動式電子設備及個人電腦等，而被要求小型化、輕量化，另一方面，亦要求可用於高功能電子設備及電動車等的高能量密度、伴隨充放電的劣化受抑制、循環特性優良、使用壽命長等特性。鋰電池具有下述構造：分別形成於集電體上的含有正極活性物質的正極活性物質層、與含有負極活性物質之負極活性物質層，隔著分隔件對向配置，且該等層體浸漬於電解液中並收納於外裝體；藉由電極活性物質可逆地吸收放出鋰離子，以進行充放電循環。

【0003】

作為此種負極活性物質，從高能量密度、低成本、安全性的觀點來看，可

使用矽及矽氧化物、與鋰形成合金之錫等的金屬或金屬氧化物，來取代碳系材料。然而，含矽的負極活性物質，其體積伴隨充放電大幅度地膨脹收縮，且伴隨反復的充放電形成微粉塵而從負極活性物質層脫落，進而發生電池容量降低的情形。特別是，若在 45℃ 以上的高溫環境下使用，則具有因為電池容量降低而導致明顯劣化的傾向。

【0004】

爲了抑制這種伴隨鋰之吸收放出的體積膨脹收縮率大的矽系負極活性物質伴隨充放電劣化的情形，目前正進行以下的技術：在負極活性物質層上形成被膜，以抑制負極活性物質從負極活性物質層脫落。然而，在矽系負極活性物質上形成可充分抑制循環特性伴隨使用而劣化之厚度均勻之穩定的被膜並不容易。

【0005】

另一方面，爲了達成鋰二次電池之充放電循環特性的提升，目前正進行以下技術：企圖藉由在所使用之電解液中添加特定物質而提升循環特性。具體而言，有人提出下述的電解液：在使用將石墨等的高結晶性的結晶性碳材料作爲活性物質、並將高分子羧酸化物作爲黏著劑所製造的負極的非水電解液二次電池中，使用包含有機溶劑、電解質鹽、特定不飽和磷酸酯的電解液者(專利文獻 1、2)；以包含利用鹵素原子取代之烷氧基、及具有含不飽和鍵之烷氧基的含鹵素之磷酸酯化合物、且可在高溫下保存充電狀態之二次電池時抑制氣體產生者，作爲鋰離子電池等的非水電解液(專利文獻 3)等。另外由人提出在具有於集電體上沉積活性物質薄膜而形成之負極的鋰二次電池中，包含具有磷酸酯化合物、亞磷酸酯、及硼酸酯中的至少一種的非電解質者，作爲可應用於如上述之伴隨

鋰之吸收放出的體積膨脹收縮率大的矽系負極活性物質的方法(專利文獻 4)。

【0006】

然而，爲了實現高能量密度的電池，必須以使每單位面積之負極活性物質的量充足的方式使電極的厚度增加，而在使用高能量密度之矽系負極的情況下，亦要求具有可對應伴隨充放電之體積變化的柔軟性，藉由形成均勻穩定的被膜來抑制負極活性物質伴隨充放電的劣化，特別是對於在高溫環境下的使用，可達成循環特性的提升、長壽命化的鋰二次電池。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】

[專利文獻 1]日本特開 2011－124039

[專利文獻 2]日本特開 2011－77029

[專利文獻 3]日本特開 2011－96462

[專利文獻 4]日本特開 2002－319431

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0008】

本發明之課題係提供一種鋰二次電池，具有可對應伴隨鋰之吸收放出的體積膨脹收縮率大的矽系負極活性物質伴隨充放電之體積變化的柔軟性，形成厚度均勻之穩定被膜，抑制負極活性物質伴隨充放電的劣化，特別是對於在高溫環境下的使用達成循環特性的提升，並可達成長壽命化；並提供一種鋰二次電

池用電解液。

[解決課題之手段]

【0009】

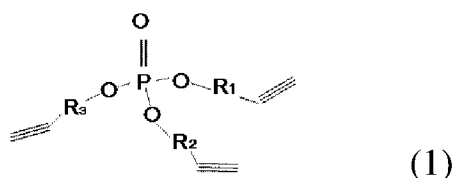
本案發明人發現，在矽系負極活性物質中，將在磷酸酯的三個烷氧基末端具有不飽和三鍵的不飽和磷酸酯作為可形成能夠對應伴隨充放電造成之體積變化的柔軟且穩定之被膜的物質，並將其加入電解液中，可提升充放電循環中的容量維持率，而根據此一發現完成本發明。

【0010】

亦即，本發明係關於一種鋰二次電池，其係具有浸漬伴隨充放電而吸收放出鋰之正極及負極的電解液、且負極含有矽系負極活性物質，其特徵為：

電解液包含以式(1)所示之不飽和磷酸酯；

【0011】



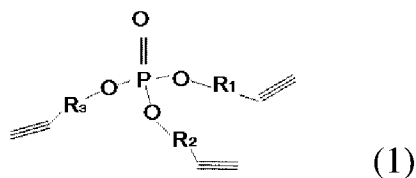
【0012】

(式中， $R_1 \sim R_3$ 獨立而表示直接鍵結，或是碳數 1~5 的伸烷基)。

【0013】

又，本發明關於一種鋰二次電池用電解液，其係浸漬伴隨充放電而吸收放出鋰的正極及負極，其特徵為包含：以式(1)所示的不飽和磷酸酯；

【0014】



【0015】

(式中， $R_1 \sim R_3$ 獨立而表示直接鍵結，或是碳數 1~5 的伸烷基)。

[發明的效果]

【0016】

本發明的鋰二次電池以及鋰二次電池用電解液，可抑制伴隨鋰之吸收放出的體積膨脹收縮率大的矽系負極活性物質因伴隨充放電的劣化，特別是可針對在高溫環境下的使用達成循環特性的提升，並可達成長壽命化。

【圖式簡單說明】

【0017】

圖 1 係顯示本發明之鋰二次電池之一例之構成的構成圖。

【實施方式】

【0018】

本發明的鋰二次電池，具有正極及負極，以及浸漬該等元件的電解液。

【0019】

[負極]

【0020】

負極包含能夠伴隨充放電可逆吸收放出鋰離子的矽系負極活性物質，並具

有在集電體上層積以負極黏著劑使負極活性物質一體化的負極活性物質層的構造。

【0021】

負極活性物質，只要包含矽系負極活性物質則可為任一者，可舉例如矽及氧化矽(SiO_x ： $0 < x \leq 2$) 作為矽系負極活性物質。只要包含該等物質的任一者即可，但較佳為包含該等物質兩者。這是因為，在將該等物質作為負極活性物質時，鋰離子的充放電的電位不同，具體而言，矽相較於氧化矽，鋰離子之充放電的電位較低，含有該等物質的負極活性物質層中，可隨著放電時的電壓變化緩慢放出鋰離子，而能夠抑制在特定電位突然放出鋰離子造成負極活性物質層的體積急遽收縮的情況。氧化矽不易與電解液產生反應，可穩定存在。具體而言，可列舉 SiO 、 SiO_2 等。

【0022】

負極活性物質中，矽的含量可為 100 質量%，而在負極活性物質中含有氧化矽的情況，雖亦可為 0 質量%，但宜為 5 質量%以上、95 質量%以下，較宜為 10 質量%以上、90 質量%以下，更宜為 20 質量%以上、50 質量%以下。另外，負極活性物質中的氧化矽含量可為 100 質量%，而在負極活性物質中含有矽的情況中雖可為 0 質量%，但宜為 5 質量%以上、90 質量%以下，較宜為 40 質量%以上、80 質量%以下，更宜為 50 質量%以上 70 質量%以下。

【0023】

又，亦可包含矽以外的金屬及金屬氧化物以作為負極活性物質。作為矽以外的金屬，係可與鋰形成合金的金屬，可舉例如在放電時從鋰合金中放出鋰離子，而在充電時可形成鋰合金的金屬。具體而言，可舉例如鋁、鉛、錫、銻、

鈹、銀、鋇、鈣、汞、鋇、鉑、碲、鋅、鐳。該等元素可選擇 1 種或是 2 種以上。該等元素中，較宜為錫。

【0024】

作為負極活性物質的金屬氧化物，具體而言，可舉例如氧化鋁、氧化錫、氧化銦、氧化鋅、氧化鋰，該等金屬氧化物可使用 1 種或是組合 2 種以上使用。該等的金屬氧化物，宜與上述金屬一起使用，特別是，使用與金屬氧化物所含之金屬相同的金屬，可在充放電時以不同的電位進行鋰離子的吸收放出，而能夠抑制負極活性物質層的體積急遽變化，故為較佳；宜將氧化錫與上述錫一起使用。

【0025】

該等的氧化矽及金屬氧化物，其至少一部分宜為非晶質。藉由使氧化矽及金屬氧化物為非晶質，可在抑制負極活性物質層的微粉化的同時，抑制其與電解液的反應。在具有非晶質氧化矽及金屬氧化物的負極活性物質層中，被認為可減少結晶構造所含之缺陷及晶界等的不均勻性引起的因素，並抑制不均勻的體積變化。

【0026】

可藉由 X 光繞射測定，以在具有結晶構造的情況下所觀察之結晶構造的固有峰值變寬，來確認氧化矽及金屬氧化物為非晶質的情況。

【0027】

又，作為負極活性物質，宜含有碳材料。作為碳材料，可舉例如黑鉛、非晶質碳、鑽石狀碳、奈米碳管等。結晶性高的黑鉛其導電性高，可達成負極活性物質層之集電性的提升，結晶性低的非晶質碳則可抑制伴隨充放電之負極活

性物質層的劣化。負極活性物質中的碳材料的含量，宜為 2 質量%以上、50 質量%以下，較宜為 2 質量%以上、30 質量%以下。

【0028】

上述矽及氧化矽、金屬、金屬氧化物、碳材料為粒子狀的情況，可抑制負極活性物質伴隨充放電的劣化，故為較佳。作為粒子狀的負極活性物質，體積伴隨充放電大幅變化者，使其為小徑可抑制該等粒子的體積變化所造成的負極活性物質層的體積變化，故為較佳。具體而言，氧化矽的平均粒徑小於碳材料的平均粒徑，例如，氧化矽的平均粒徑宜為碳材料之平均粒徑的 $1/2$ 以下。矽的平均粒徑小於氧化矽的平均粒徑，例如，矽的平均粒徑宜為氧化矽的平均粒徑的 $1/2$ 以下。若將平均粒徑控制於此範圍內，體積因為充放電大幅變化的粒子成為小徑，可得到負極活性物質層的體積變化的緩和效果大、能量密度、循環壽命以及效率的平衡優良的二次電池。具體而言，使矽的平均粒徑為例如 $20\mu\text{m}$ 以下，可確保與集電體的接觸，故為較佳；較宜為 $15\mu\text{m}$ 以下。

【0029】

又，從抑制導電性低落，並抑制負極活性物質因為充放電循環而劣化的觀點來看，亦可為在矽的群集(cluster)周圍存在非晶質氧化矽並以碳覆蓋其表面的粒子狀。作為被覆矽系材料之粒子表面的碳被膜，其厚度為 $0.1\sim 5\mu\text{m}$ 的話，因為可抑制負極活性物質伴隨充放電劣化，並同時提高導電性，故為較佳。碳被膜的厚度的測定，可由穿透式電子顯微鏡(TEM)觀察測定，採用對 100 個粒子之測定值的平均值。

【0030】

作為具有使矽及金屬分散於上述非晶質的氧化矽中之碳被膜的負極活性物

質的製造方法，可舉例如日本特開 2004-47404 所記載的方法。具體而言，可在甲烷氣體等的有機物氣體氛圍中，對氧化矽及金屬氧化物進行 CVD 處理，藉此在矽及金屬的奈米群集周圍形成非晶質的氧化矽及金屬氧化物，而可在其周圍形成碳被膜。另外，可舉例如以機械研磨將氧化矽或金屬氧化物、矽或金屬、碳材料混合的方法。做為具有此種碳被膜之負極活性物質的平均粒徑，可舉例如 1~20 μm 左右。

【0031】

作為使上述負極活性物質凝聚的負極黏著劑，可使用例如，聚偏二氟乙烯 (PVdF)、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏二氟乙烯-四氟乙烯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、聚四氟乙烯、聚丙烯、聚乙烯、聚醯亞胺、聚醯胺、聚醯亞胺等。該等化合物可單獨使用 1 種或是將 2 種以上組合以使用。該等化合物中，從凝聚力的觀點來看，宜包含聚醯亞胺、聚醯胺、聚醯亞胺。所使用之負極用黏著劑的量，從具有權衡(Trade off)關係的「充分凝聚力」與「高能量化」的觀點來看，相對於負極活性物質 100 質量份，宜為 5~25 質量份。

【0032】

支持以負極黏著劑使負極活性物質成為一體之負極活性物質層的集電體，只要係具有可與外部端子導通之導電性者即可，從電化學的穩定性來看，宜為鋁、鎳、銅、銀或是該等金屬的合金。作為其形狀，可舉例如箔、平板狀、網目(mesh)狀。作為集電體的厚度，可舉例如 5~30 μm 左右。

【0033】

可在集電體上使用包含負極活性物質與負極黏著劑之負極活性物質層用材料，以製作上述的負極。作為負極活性物質層的製作方法，可舉例如刮刀塗布

法、模具塗布法等塗布法；CVD 法、濺鍍法等。亦可在預先形成負極活性物質層之後，以蒸鍍、濺鍍等的方法，形成鋁、鎳或該等金屬的合金薄膜，以作為負極集電體。負極活性物質層的厚度可舉例如 10~200 μm 左右。

【0034】

〔正極〕

正極包含伴隨充放電而可逆地吸收放出鋰離子的正極活性物質，其具有在集電體上層積由正極黏著劑使正極活性物質一體化之正極活性物質層的構造。

【0035】

正極活性物質，在充電時使鋰離子放出至電解液中，而在放電時從電解液中吸收鋰，可舉例如：具有 LiMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 2$) 等層狀構造的錳酸鋰，或是具有尖晶石(spinel)構造的錳酸鋰；以其他金屬取代 LiCoO_2 、 LiNiO_2 或該等過渡金屬之一部分者； $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等的特定過渡金屬不超過半數的鋰過渡金屬氧化物；在該等的鋰過渡金屬氧化物中，相較於化學計量組成，Li 過剩者。特別宜為 $\text{Li}_\alpha\text{Ni}_\beta\text{Co}_\gamma\text{Al}_\delta\text{O}_2$ ($1 \leq \alpha \leq 1.2$ ， $\beta + \gamma + \delta = 1$ ， $\beta \geq 0.7$ ， $\gamma \leq 0.2$) 或是 $\text{Li}_\alpha\text{Ni}_\beta\text{Co}_\gamma\text{Mn}_\delta\text{O}_2$ ($1 \leq \alpha \leq 1.2$ ， $\beta + \gamma + \delta = 1$ ， $\beta \geq 0.6$ ， $\gamma \leq 0.2$)。正極活性物質可單獨使用 1 種，或是組合 2 種以上以使用。

【0036】

作為使上述正極活性物質凝聚而成為一體的正極黏著劑，具體而言，可使用與上述負極黏著劑相同者。作為正極黏著劑，從通用性、低成本的觀點來看，宜為聚偏二氟乙烯。所使用之正極黏著劑的量，相對於正極活性物質 100 質量份，宜為 2~10 質量份。只要正極黏著劑的含量為 2 質量份以上，則可提升活性物質彼此間的密合性，或是提升活性物質與集電體的密合性，使得循環特性變

得良好，而只要在 10 質量份以下，則可提升活性物質比例，並提升正極容量。

【0037】

以降低正極活性物質的阻抗為目的，可在上述正極活性物質層中添加導電輔助材料。作為導電輔助材料，可使用石墨、碳黑、乙炔黑等的碳質微粒子。

【0038】

支持以正極黏著劑使正極活性物質成為一體之正極活性物質層的集電體，只要係具有可與外部端子導通之導電性者即可，具體而言，可使用與上述負極中所使用的集電體相同者。

【0039】

可在集電體上使用包含正極活性物質與正極黏著劑之正極活性物質層用材料，以製作上述正極。正極活性物質層的製作方法，可使用與負極活性物質層之製作方法相同的方法。

【0040】

〔電解液〕

為了在充放電時可使鋰在正極負極中吸收放出，電解液係浸漬正極與負極並可溶解鋰離子者，其係使電解質溶解於非水系之有機溶劑而得者。

【0041】

上述電解液的溶劑，宜在電池的動作電位之下穩定，且宜以在電池的使用環境中為低黏度以能浸漬電極。具體而言，可舉例如：碳酸伸丙酯(PC；propylene carbonate)、碳酸伸乙酯(EC；ethylene carbonate)、碳酸伸丁酯(BC；butylene carbonate)、碳酸伸乙烯酯(VC；vinylene carbonate)等的環狀碳酸酯類；碳酸二甲酯(DMC；dimethyl carbonate)、碳酸二乙酯(DEC；diethyl carbonate)、碳酸甲乙

酯(EMC；ethyl methyl carbonate)、碳酸二丙酯(DPC；dipropyl carbonate)等的鏈狀碳酸酯；碳酸伸丙烯衍生物；甲酸甲酯、乙酸甲酯、丙酸乙酯等的脂肪族碳酸酯等的非質子性有機溶劑。該等有機溶劑可單獨使用 1 種，或是組合 2 種以上使用。該等有機溶劑之中，宜為碳酸伸乙酯(EC)、碳酸伸丙酯(PC)、碳酸伸丁酯(BC)、碳酸伸乙烯酯(VC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(MEC)、碳酸二丙酯(DPC)等的環狀或是鏈狀碳酸酯。

【0042】

作為電解液所含的電解質，較宜為鋰鹽。作為鋰鹽，具體而言，可舉例如 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等。

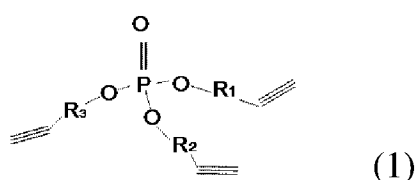
【0043】

電解液中的電解質的濃度，宜為 0.01mol/L 以上，3mol/L 以下，較宜為 0.5mol/L 以上，1.5mol/L 以下。若電解質濃度在該範圍內，則可達成安全性的提升，而能夠得到可靠度高且對於減少環境負載有所貢獻的電池。

【0044】

上述電解液，包含以式(1)所表示的不飽和磷酸酯。

【0045】



【0046】

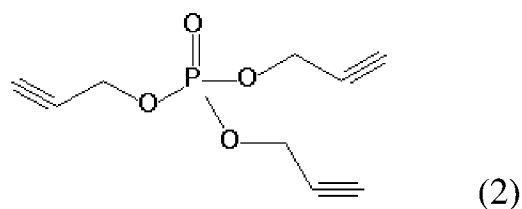
吾人認為，以式(1)表示的不飽和磷酸酯之中，不飽和三鍵伴隨電池的充放

電在負極活性物質表面成爲自由基，而進行聚合反應所產生的聚合物被覆負極活性物質，進而形成聚合物所構成的厚度均勻的被膜。吾人認爲，該聚合物被膜使鋰離子穿透，但阻礙電解液的穿透，結果可抑制負極活性物質與電解液的反應，進而抑制因反復的充放電所造成的電池容量降低。

【0047】

式(1)中， $R_1 \sim R_3$ 獨立而表示直接鍵結或是碳數 1~5 的伸烷基。以式(1)所示的不飽和磷酸酯若爲式中 $R_1 \sim R_3$ 表示亞甲基的式(2)所示的化合物的話，則可在負極活性物質上形成均勻的膜，故爲較佳。

【0048】



【0049】

式(1)所示之不飽和磷酸酯在電解液中的含量，宜適當選擇在負極活性物質上形成適切厚度之被膜的含量。電解液中所含之式(1)所示的不飽和磷酸酯，在電池充放電的初期以及之後較爲前期的充放電中聚合或分解。因此，若電解液中所含之式(1)所示的不飽和磷酸酯量過多，則在充放電循環的前期階段中，式(1)所示的不飽和磷酸酯分解，而分解產物附著於電極等，阻礙之後的充放電循環中鋰離子的吸收放出，反而使電池的放電容量減少，或是使速率特性變差。電解液中的式(1)所示的不飽和磷酸酯的濃度只要爲例如 0.005~10 質量%左右即可，宜爲 0.01~5.0 質量%，較宜爲 0.5~3.0 質量%左右。

【0050】

又，電解液中的式(1)所示的不飽和磷酸酯的含量上限，亦可由充電結束時，電極間之阻抗(電荷移動阻抗)來規定。具體而言，若在電解液中之式(1)所示的不飽和磷酸酯的含量，為使上述充電結束時的電極間阻抗在添加式(1)所示之不飽和磷酸酯的情況中為未添加之情況的約未滿 10 倍的量，可不使速率特性或是充電特性降低，故為較佳。

【0051】

〔分隔件〕

分隔件，只要可抑制正極及負極的導通，不阻礙電荷的穿透，對於電解液具有耐久性者，則可為任意材料。具體的材質，可使用聚丙烯、聚乙烯等的聚烯烴系微多孔膜、纖維素、聚對苯二甲酸乙二酯、聚醯亞胺、聚偏二氟乙烯等。該等材料可製成多孔質薄膜、織物、不織布等使用。

【0052】

〔電池外裝體〕

作為外裝體，宜為具有可穩定保持上述正極及負極、分隔件及電解液的強度，且相對於該等物質的電化學特性穩定，並具有水密性者。具體而言，可使用例如，包覆有層合薄膜的不銹鋼、施有鍍鎳的鐵、鋁、二氧化矽、氧化鋁；作為用於層合薄膜的樹脂，可使用聚乙烯、聚丙烯、聚對苯二甲酸乙二酯等。該等樹脂可為 1 層或是 2 層以上的構造體。

【0053】

〔二次電池〕

上述二次電池的形狀，可為圓筒型、扁平捲繞方型、疊層方型、硬幣型、扁平捲繞層合型及疊層層合型的任一種。

【0054】

作為上述二次電池的一例，可舉例如圖 1 所示之疊層層合型二次電池 11。該疊層層合型二次電池中，具有負極活性物質層 1(其設於銅箔等金屬所構成之負極集電體 2 上)的負極 3、及具有正極活性物質層 4(其設於鋁箔等的金屬所構成之正極集電體 5 上)的正極 6 係介隔避免該等元件接觸之由聚丙烯微多孔質膜構成的分隔件 7 對向配置，而該等元件收納於層合外裝體 8 內。層合外裝體內部填充電解液，負極活性物質層 1 與正極活性物質層 4 浸漬於電解液，分別在未形成活性物質層的集電體部分電性連接，負極端子 9、正極端子 10 被引導出層合外裝體的外部，在充放電時能與外部電源或所使用之設備連接。

[實施例]

【0055】

以下詳細說明本發明之鋰二次電池。

〔實施例 1〕

〔鋰二次電池的製作〕

以在矽分散於非晶質氧化矽(SiO_x , $0 < x \leq 2$)中的矽系粒子表面形成碳被膜的矽系負極活性物質，作為負極活性物質。矽系負極活性物質中，矽、非晶質氧化矽、碳的質量比為 29 : 61 : 10。該負極活性物質與作為負極用黏著劑之聚醯亞胺的前驅物、即聚醯胺酸係以 90 : 10 的質量比計量，並將該等成分與 N-甲基吡咯烷酮混合，以作為負極漿液。將負極漿液塗布於厚度 10 μm 的銅箔上之後乾燥，更在氮氣氛圍下進行 300°C 的熱處理，以製作負極。

【0056】

將作為正極活性物質的鎳酸鋰($\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$)、作為導電輔助材的碳

黑及作為正極用黏著劑的聚偏二氟乙烯以 90：5：5 的質量比計量，將該等成分與 N-甲基吡咯烷酮混合，以作為正極漿液。將正極漿液塗布於厚度 20 μ m 的鋁箔之後乾燥，更進一步沖壓，以製作正極。

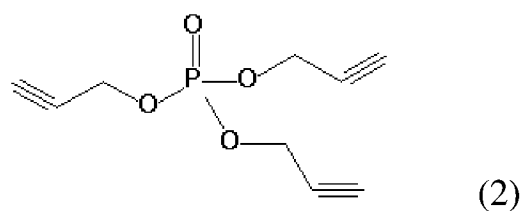
【0057】

將得到的正極的 3 層與負極的 4 層夾住作為分隔件的聚丙烯多孔質薄膜並使其交互重疊。將未被正極活性物質覆蓋的正極集電體的端部彼此熔接，更使鋁製的正極端子熔接於該熔接處，另一方面，將未被負極活性物質覆蓋的負極集電體的端部彼此熔接，更使鎳製的負極端子與該熔接處熔接，以得到具有平面疊層構造的電極元件。

【0058】

將以 1 莫耳/L 的濃度溶解 LiPF_6 的 EC/DEC = 30/70(體積比)所構成的碳酸酯系非水電解液 99 質量份，與式(2)所示的化合物(1)1 質量份(電解液中的含有率：1 質量%)混合，而得到電解液。

【0059】



【0060】

以作為外裝體的鋁層合薄膜包住所得之電極元件，在內部注入電解液之後，於減壓至 0.1 大氣壓的狀態密封，以製作二次電池。

【0061】

〔充放電循環特性的評價〕

對於所得之鋰二次電池進行循環特性的評價。在保持於 60°C 的恆溫槽中，於 2.5V 到 4.2V 的電壓範圍內反覆充放電。測定充放電循環 100 次後的放電容量 (DC100)，算出 100 次後的放電容量相對於初次的放電容量 (DC1) 的比值 (DC100/DC1)，得到 100 次循環後的容量維持率。相同地測定充放電循環 250 次後的放電容量 (DC250)，並算出 250 次後的放電容量相對於初次放電容量 (DC1) 的比值 (DC250/DC1)，而得到 250 次循環後的循環維持率。結果顯示於表 1。

【0062】

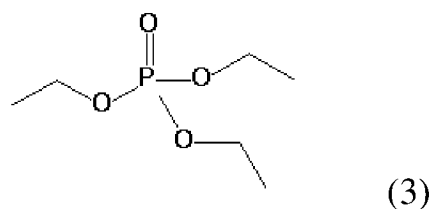
〔比較例 1〕

除了不使用式(2)所示的化合物(1)以外，以與實施例 1 相同的方式，製作鋰二次電池並進行充放電循環特性的評價。結果顯示於表 1。

【0063】

〔比較例 2〕

除了改變式(2)所示的化合物，使用式(3)所示的化合物(2)以外，以與實施例 1 相同的方式，製作鋰二次電池並進行充放電循環特性的評價。結果顯示於表 1。

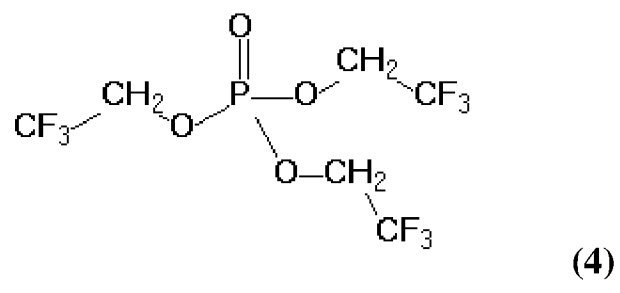
【0064】**【0065】**

〔比較例 3〕

除了改變式(2)所示的化合物(1)，使用式(4)所示的化合物(3)以外，以與實施例 1 相同的方式，製作鋰二次電池並進行充放電循環特性的評價。結果顯示於

表 1。

【0066】



【0067】

【表 1】

	混合物	濃度 (wt%)	100cy 後的 容量維持率	250cy 後的 容量維持率
實施例 1	化合物(1)	1.0	0.86	0.79
比較例 1	—	—	0.87	0.30
比較例 2	化合物(2)	1.0	0.87	0.56
比較例 3	化合物(3)	1.0	0.88	0.51

【0068】

從結果來看，實施例的鋰二次電池，在 60℃ 的充放電容量維持率，高於比較例的鋰二次電池，可得知使用含式(1)所示之不飽和化合物的電解液的本發明之鋰二次電池，其充放電循環特性優良。

【0069】

本案係將 2013 年 7 月 31 日提出申請的日本特願 2013－159397 所記載之所有事項作為其內容而包含於其中。

[產業上的可利用性]

【0070】

本發明的鋰二次電池，可使用於需要電源的所有產業領域，以及與電能輸送、儲存及供給相關的產業領域。具體而言，可使用於行動電話、筆記型電腦

等的行動設備的電源、車輛的馬達驅動用電源等。

【符號說明】

【0071】

- 1 負極活性物質層
- 2 負極集電體
- 3 負極
- 4 正極活性物質層
- 5 正極集電體
- 6 正極
- 7 分隔件
- 8 外裝體
- 9 負極端子
- 10 正極端子
- 11 鋰二次電池



申請日：103/07/28

I635640

【發明摘要】

IPC分類：H01M 10/056 (2010.01)
H01M 10/0564 (2010.01)
C07F 9/09 (2006.01)

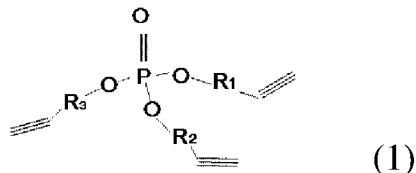
【中文發明名稱】 鋰二次電池及鋰二次電池用電解液

【英文發明名稱】 LITHIUM SECONDARY CELL AND ELECTROLYTE

FOR LITHIUM SECONDARY CELL

【中文】

本發明提供一種鋰二次電池，其可抑制負極活性物質伴隨充放電劣化且循環特性優良，特別是針對在高溫環境下使用而具有長使用壽命，並提供一種用於該鋰二次電池的鋰二次電池用電解液。本發明的鋰二次電池，具有浸漬伴隨充放電而吸收放出鋰的正極及負極的電解液，且負極包含矽系負極活性物質，其中，電解液包含以式(1)所示的不飽和磷酸酯；



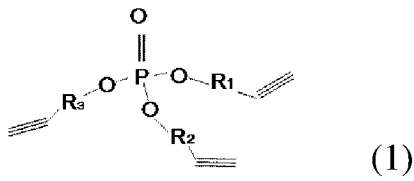
(式中， $R_1 \sim R_3$ 獨立而表示直接鍵結或是碳數1~5的伸烷基)。

【英文】

The present invention provides a lithium secondary cell having excellent cycle characteristics in which degradation of the anode active material accompanying charging and discharging is suppressed, and long life, particularly when used in high temperature environments, and also provides an electrolyte for use in such a lithium secondary cell. The lithium secondary cell of the invention has an electrolyte into which the cathode and anode which store and release lithium during charging and

discharging are immersed, wherein the anode contains a silicon based anode active material, and the electrolyte contains an unsaturated phosphate ester represented by formula (1) shown below.

[Chemical Formula 1]



(In the formula, each of R₁ to R₃ independently represents a direct bond or an alkylene group with a carbon number of 1 to 5.)

【指定代表圖】 圖1

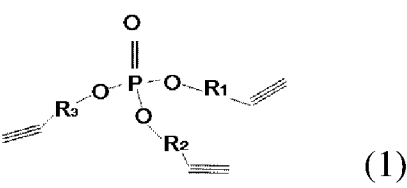
【代表圖之符號簡單說明】

- 1 負極活性物質層
- 2 負極集電體
- 3 負極
- 4 正極活性物質層
- 5 正極集電體
- 6 正極
- 7 分隔件
- 8 外裝體
- 9 負極端子
- 10 正極端子
- 11 鋰二次電池

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】

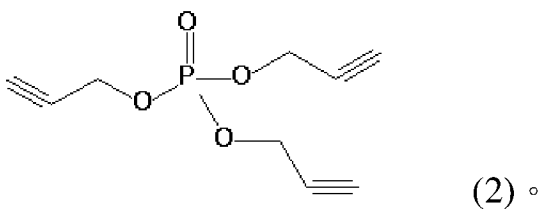
一種鋰二次電池，係具有浸漬伴隨充放電吸收放出鋰之正極及負極的電解液，
且負極包含矽系負極活性物質，其特徵為：
電解液包含以式(1)所示的不飽和磷酸酯；



(式中，R₁~R₃獨立而表示直接鍵結或是碳數 1~5 的伸烷基)。

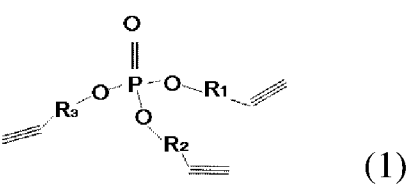
【第 2 項】

如申請專利範圍第 1 項之鋰二次電池，其中，
式(1)所示的不飽和磷酸酯以式(2)表示；



【第 3 項】

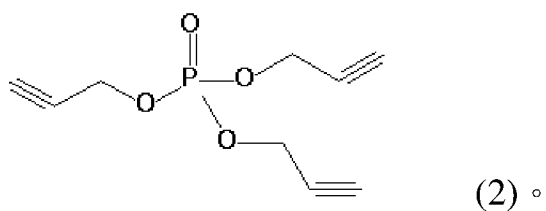
一種鋰二次電池用電解液，其係浸漬伴隨充放電吸收放出鋰的正極及負極，其
特徵為包含：
以式(1)所示的不飽和磷酸酯；



(式中，R₁~R₃獨立而表示直接鍵結或是碳數 1~5 的伸烷基)。

【第 4 項】

如申請專利範圍第 3 項之鋰二次電池用電解液，其中，
式(1)所示的不飽和磷酸酯以式(2)表示；



【發明圖式】

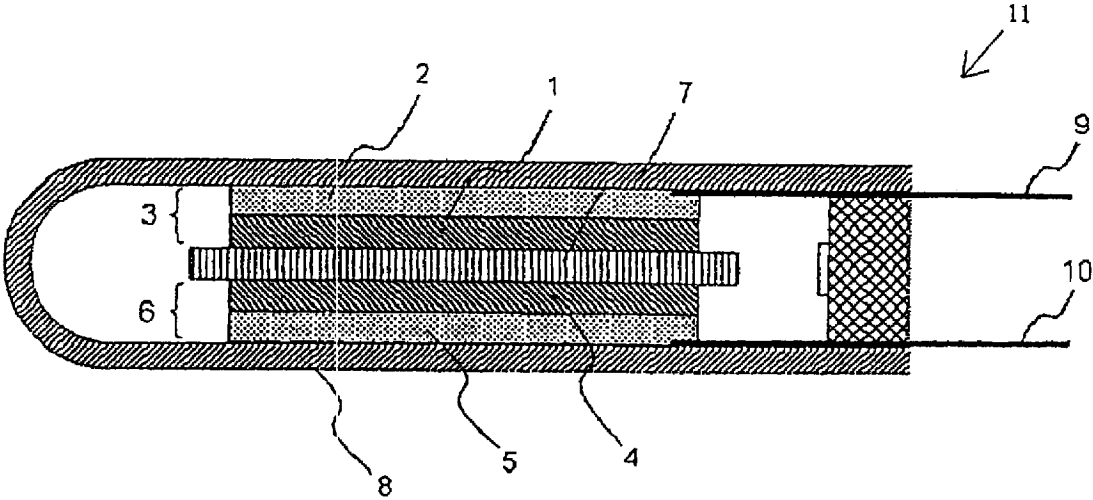
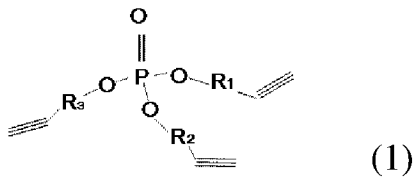


圖 1

discharging are immersed, wherein the anode contains a silicon based anode active material, and the electrolyte contains an unsaturated phosphate ester represented by formula (1) shown below.

[Chemical Formula 1]



(In the formula, each of R₁ to R₃ independently represents a direct bond or an alkylene group with a carbon number of 1 to 5.)

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

- 1 負極活性物質層
- 2 負極集電體
- 3 負極
- 4 正極活性物質層
- 5 正極集電體
- 6 正極
- 7 分隔件
- 8 外裝體
- 9 負極端子
- 10 正極端子
- 11 鋰二次電池