



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118591919 A

(43) 申请公布日 2024. 09. 03

(21) 申请号 202380018455.3

(22) 申请日 2023.01.27

(30) 优先权数据

2022-013120 2022.01.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.07.24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/002697 2023.01.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/145896 JA 2023.08.03

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本

(72) 发明人 安久津诚 久米俊郎

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

H01M 10/0567 (2006.01)

H01M 4/505 (2006.01)

H01M 4/525 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

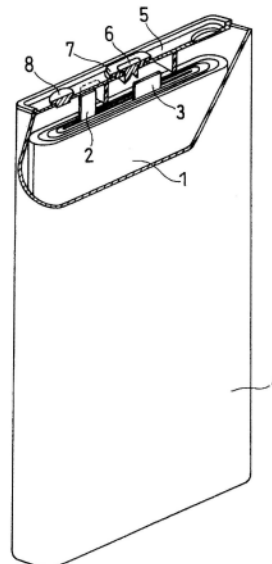
权利要求书1页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

非水电解质电池用的非水电解质和非水电解质电池

(57) 摘要

所公开的非水电解质为非水电解质电池用的非水电解质。该非水电解质包含非水溶剂、电解质盐、和至少1种包含吸电子基团R和杂环的杂环式化合物。吸电子基团R含有氧和/或氮。杂环含有氮和硫。



1. 一种非水电解质电池用的非水电解质,其包含:
非水溶剂、
电解质盐、和
至少1种包含吸电子基团R和杂环的杂环式化合物,
所述吸电子基团R含有氧和/或氮,
所述杂环含有氮和硫。
2. 根据权利要求1所述的非水电解质,其中,所述杂环式化合物的含有率为0.01质量%以上且10.0质量%以下。
3. 根据权利要求1或2所述的非水电解质,其中,所述吸电子基团R包含选自由羰基、腈基、磺酰基、异氰酸酯基、异硫氰酸酯基和羟基组成的组中的至少1种,
所述羟基与构成饱和烃基的碳键合。
4. 根据权利要求3所述的非水电解质,其中,所述羰基包含在选自由醛基、酮、酰胺键、酯键和羧基组成的组中的至少1种中。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的非水电解质,其中,所述杂环包含选自由噻唑环、硫代吗啉环和硫氮杂卓环组成的组中的至少1种。
6. 根据权利要求1或2所述的非水电解质,其中,所述杂环式化合物包含选自由4,5-二甲基-1,3-噻唑-甲醛、4,5,6,7-四氢-1,3-苯并噻唑-甲醛、2-乙基硫代吗啉-4-甲醛和2,3-二甲基硫代吗啉-4-甲醛组成的组中的至少1种。
7. 一种非水电解质电池,其包含:
含有正极活性物质的正极、
与所述正极相对的负极、和
权利要求1~6中任一项所述的非水电解质。
8. 根据权利要求7所述的非水电解质电池,其中,所述正极活性物质具有层状岩盐型结构,
所述正极活性物质包含锂过渡金属复合氧化物,所述锂过渡金属复合氧化物包含Ni且包含选自由Co、Mn和Al组成的组中的至少1种,
Ni在所述锂过渡金属复合氧化物中所含的Li以外的金属元素中所占的比例为80原子%以上。

非水电解质电池用的非水电解质和非水电解质电池

技术领域

[0001] 本公开涉及非水电解质电池用的非水电解质和非水电解质电池。

背景技术

[0002] 以锂离子二次电池为代表的非水电解质电池具备正极、负极和非水电解质。有时在非水电解质电池的正极中混入铜、铁等金属异物。在该情况下,由于电池的充电和放电,有时金属异物溶解,在负极上析出。如果在负极上析出金属异物,则电池的特性(例如电压)变得容易降低。

[0003] 专利文献1(日本专利第5935228号公报)公开了“一种锂离子二次电池,其特征在于,其为包含电解液的锂离子二次电池,所述电解液包含锂盐、电解液溶剂和甲烷硫醇,相对于电解液100重量份,以1~10重量份包含所述甲烷硫醇,所述甲烷硫醇与在电池的工作中产生的铜离子反应,防止由铜在负极表面的还原导致的枝晶的形成”。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本专利第5935228号公报

发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 然而,专利文献1中记载的二次电池中,金属异物的溶解和析出的抑制不充分。在这样的情况下,本公开的目的之一在于提供能够抑制由金属异物的溶解和析出导致的非水电解质电池的特性降低的非水电解质。

[0009] 用于解决问题的方案

[0010] 本公开的一个方面涉及非水电解质电池用的非水电解质。该非水电解质包含非水溶剂、电解质盐、和至少1种包含吸电子基团R和杂环的杂环式化合物,所述吸电子基团R含有氧和/或氮,所述杂环含有氮和硫。

[0011] 本公开的另一方面涉及非水电解质电池。该非水电解质电池包含:含有正极活性物质的正极、与所述正极相对的负极、和本公开涉及的非水电解质。

[0012] 发明的效果

[0013] 根据本公开,能够抑制由金属异物的溶解和析出导致的非水电解质电池的特性的降低。

[0014] 将本发明的新的特征记述在权利要求书中,但本发明涉及结构及内容这两者,与本发明的其他目的及特征一起,通过对照附图的以下的详细说明来更好地理解。

附图说明

[0015] 图1是示意性地示出本公开的一个实施方式的非电解质电池的局部剖切立体图。

具体实施方式

[0016] 以下,列举例子对本公开所涉及的实施方式进行说明,但本公开并不限于以下说明的例子。在以下的说明中,有时示例具体的数值、材料,但只要能够实施本公开所涉及的发明,也可以应用其他数值、其他材料。在本说明书中,“数值A~数值B”的记载包括数值A和数值B,能够替换为“数值A以上且数值B以下”。在以下的说明中,在示例了与特定的物性、条件等相关的数值的下限和上限的情况下,只要下限不成为上限以上,就能够将示例的下限中的任一个与示例的上限中的任一个任意地组合。在以下描述中,表述“包括A”可以包括“基本上由A构成的模式”和“由A构成的模式”。

[0017] (非水电解质)

[0018] 本实施方式的非水电解质为非水电解质电池用的非水电解质。该非水电解质包含非水溶剂、电解质盐、和至少1种包含吸电子基团R和杂环的杂环式化合物。以下,有时将该杂环及杂环式化合物分别称为“杂环(H)”及“杂环式化合物(C)”。吸电子基团R含有氧和/或氮。杂环(H)含有氮和硫。

[0019] 当混入电池的金属异物暴露于正极电位时,有时金属离子从该金属异物溶出到非水电解质中。溶出到非水电解质中的这些金属离子从正极侧向负极侧移动,在负极侧析出。如果进行这样的溶解析出反应,则析出的金属生长为晶枝状,非水电解质电池的特性(例如电压)降低。因此,在非水电解质电池中,抑制由金属异物等的溶解、析出导致的特性的降低是重要的。

[0020] 本公开的非水电解质包含杂环式化合物(C),因此可显著抑制由金属的溶解析出反应导致的特性的降低。

[0021] 杂环式化合物(C)通过其杂环(H)而捕捉非水电解质中的金属离子(例如铜离子),抑制负极中的金属离子的还原析出反应。此外,杂环式化合物(C)中所含的吸电子基团R具有提高杂环(H)捕捉金属离子的作用的效果。进而,认为吸电子基团R本身也捕捉非水电解质中的金属离子,起到抑制负极中的金属离子的还原析出反应的作用。这样一来,杂环式化合物(C)捕捉金属离子的作用得到提高,且杂环式化合物(C)具有能够捕捉金属离子的多个不同的原子团。由此,大量的金属离子被有效地捕捉,其结果,金属离子的还原析出被显著地抑制。

[0022] 另外,金属离子通常可以在非水电解质中以多个不同的离子价数存在。例如,铜离子在非水电解质中可以以 Cu^+ 和 Cu^{2+} 这2种价数存在,各自的电子接受性不同。如果能够与金属离子配位键合的原子团仅为1种,则容易与离子价数不同的金属离子中的一种离子(例如1价铜离子)配位键合,但有时难以与另一种离子(例如2价铜离子)配位键合。在该情况下,难以捕捉电池内产生的全部金属离子。与此相对,通过使用具有根据金属离子的价数而容易配位的2种以上不同的原子团的杂环式化合物(C),能够进行金属离子的高效率的捕捉。

[0023] 非水电解质中的杂环式化合物(C)的含有率可以为0.01质量%以上、0.1质量%以上或0.5质量%以上,可以为10.0质量%以下、5.0质量%以下或2.0质量%以下。该含有率可以在0.01~10.0质量%的范围、0.1~10.0质量%的范围、1.0~10.0质量%的范围。在这些范围中,可以将上限设为5.0质量%以下或2.0质量%以下。需要说明的是,通过使该含有率为0.1~5.0质量%的范围,能够缓和杂环式化合物(C)的添加对电池的充放电特性的影响。

[0024] 非水电解质中,作为杂环式化合物(C),可以仅包含1种化合物,也可以包含多种化合物。

[0025] 杂环式化合物(C)中所含的吸电子基团R可对金属离子具有配位键合性。吸电子基团R含有氧和/或氮。即,吸电子基团R含有选自氧和氮中的至少1种。吸电子基团R可以仅含有氧和氮中的任一者,也可以含有两者。

[0026] 吸电子基团R可以包含选自羰基(-C(=O)-)、腈基(-C≡N)、磺酰基(-S(=O)₂-)、异氰酸酯基(-N=C=O)、异硫氰酸酯基(-N=C=S)和羟基(-OH)组成的组中的至少1种,也可以是该至少1种。作为吸电子基团R的羟基与构成饱和烃基(例如烷基、亚烷基)的碳原子键合。腈基可以包含于硫代腈基中。磺酰基可以包含在磺酸酯键(-S(=O)₂-O-)中。需要说明的是,异氰酸酯基和异硫氰酸酯基中所含的C=O的部分通常不作为羰基处理。因此,在本说明书中,也不将异氰酸酯基和异硫氰酸酯基中所含的C=O的部分作为羰基处理。

[0027] 吸电子基团R可以为羰基,还可以为腈基,还可以为磺酰基,还可以为异氰酸酯基,还可以为异硫氰酸酯基,也可以为羟基。吸电子基团R可以为选自自由羰基、腈基、磺酰基、异氰酸酯基和异硫氰酸酯基组成的组中的至少1种。吸电子基团R可以为选自自由羰基、磺酰基、异氰酸酯基和异硫氰酸酯基组成的组中的至少1种。

[0028] 羰基可以包含在选自自由醛基(-CHO)、酮、酰胺键(C(=O)-N)、酯键(COO)和羧基(-COOH)组成的组中的至少1种中。即,吸电子基团R可以为选自自由醛基、酮中所含的羰基、酰胺键、酯键和羧基组成的组中的至少1种。

[0029] 杂环式化合物(C)中所含的吸电子基团R的数量可以为1,也可以为2以上,还可以为5以上,还可以为5以下。杂环式化合物(C)中所含的杂环(H)的数量可以为1,也可以为2,还可以为3以下,还可以为3以上。

[0030] 杂环(H)含有氮和硫。杂环(H)可以具有芳香族性,也可以不具有芳香族性。构成杂环(H)的原子数可以在5~8的范围、或5~7的范围,也可以为5或6。即,杂环(H)可以为五元环、六元环、七元环或八元环。

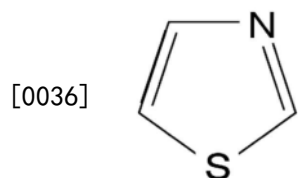
[0031] 杂环(H)可以满足以下的(1)和/或(2)的条件,也可以满足以下的(1)和(3)的条件。

[0032] (1) 杂环(H)由1个氮原子、1个硫原子和多个碳原子构成。

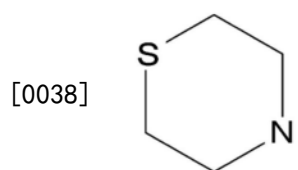
[0033] (2) 氮原子与邻接的构成杂环(H)的1个碳原子形成双键。

[0034] (3) 氮原子与邻接的构成杂环(H)的2个碳原子分别形成单键。

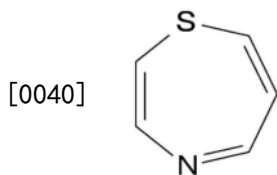
[0035] 杂环(H)可以为以下所示的噻唑环。



[0037] 杂环(H)可以为以下所示的硫代吗啉环。



[0039] 杂环(H)可以为以下所示的硫氮杂卓环。需要说明的是,硫氮杂卓环可为1,3-硫氮杂卓环,也可为1,4-硫氮杂卓环。



[0041] 杂环(H)可以包含选自由噻唑环、硫代吗啉环和硫氮杂卓环组成的组中的至少1种,也可以是该至少1种。

[0042] 杂环(H)和吸电子基团R以外的杂环式化合物(C)的结构只要能够得到本发明的效果就没有限定。杂环(H)和吸电子基团R以外的部分可以仅由烃构成。烃的例子包含烃基(包含烃链)。烃的例子中包含脂肪族烃和芳香族烃。杂环式化合物(C)可以包含醚键、硫醚键、吸电子基团R中不包含的氮等。

[0043] 杂环式化合物(C)的分子量可以为100以上或130以上,可以为400以下或370以下。

[0044] 作为杂环式化合物(C),优选使用溶解于非水电解质的非水溶剂的化合物。

[0045] 杂环式化合物(C)的例子包括以下表1所示的化合物。杂环式化合物(C)可以为选自由表1所示的15种化合物组成的组中的至少1种。

[0046] [表1]

[0047]

No	化合物名称	CASNo.
1	4,5-二甲基-1,3-噻唑-2-甲醛	74531-15-0
2	4,5,6,7-四氢-1,3-苯并噻唑-2-甲醛	884504-72-7
3	2-乙炔基-4-甲基噻唑-5-羧酸乙酯	1034981-10-6
4	N-苄基-2-乙炔基-4-甲基噻唑-5-甲酰胺	1034981-11-7
5	4-甲基-5-(2-硫代氰基乙基)噻唑	109949-24-8
6	五氟苯基4,5-二甲基噻唑-2-磺酸盐	1354950-61-0
7	2-(三甲基甲硅烷基)噻唑-4-甲醛	116045-55-7
8	4-(((叔丁基二甲基甲硅烷基)氧基)甲基)噻唑-2-甲醛	2089257-00-9
9	1-(5-羟甲基)-4-甲基噻唑-2-基)乙烷-1-酮	933753-01-6
10	5-异氰基-4-甲基-2-苯基-噻唑	852180-46-2
11	5-异氰基-4-甲基-2-(吡嗪-2-基)噻唑	799283-95-7
12	2-乙基-4-硫代吗啉甲醛	30188-23-9
13	2,3-二甲基硫代吗啉-4-甲醛	31507-18-3
14	2-甲基-4-硫氰基苯并[b][1,4]硫氮杂卓	111399-20-3
15	4-甲基-2-硫氰基苯并[b][1,4]硫氮杂卓	111399-21-4

[0048] 杂环式化合物(C)可以包含选自由4,5-二甲基-1,3-噻唑-2-甲醛、4,5,6,7-四氢-1,3-苯并噻唑-2-甲醛、2-乙基硫代吗啉-4-甲醛和2,3-二甲基硫代吗啉-4-甲醛组成的组中的至少1种,也可以是该至少1种。这些化合物在可获得高效果的方面优选。

[0049] 上述杂环式化合物(C)中,从捕捉金属离子的效果高的方面考虑,优选2-乙基硫代吗啉-4-甲醛和2,3-二甲基硫代吗啉-4-甲醛。

[0050] 杂环式化合物(C)可以使用市售的化合物。或者,杂环式化合物(C)也可依据公知

的合成方法来合成。

[0051] 非水电解质中的杂环式化合物(C)的含有率例如使用气相色谱在下述条件下求出。

[0052] 使用设备:株式会社岛津制作所制、GC-2010Plus

[0053] 柱:J&W公司制、HP-1(膜厚1 μ m、内径0.32mm、长度60m)

[0054] 柱温:以5 $^{\circ}$ C/分钟的升温速度从50 $^{\circ}$ C升温至90 $^{\circ}$ C,在90 $^{\circ}$ C维持15分钟,接着,以10 $^{\circ}$ C/分钟的升温速度从90 $^{\circ}$ C升温至250 $^{\circ}$ C,在250 $^{\circ}$ C维持15分钟

[0055] 分流比:1/50

[0056] 线速度:30.0cm/秒

[0057] 注入口温度:270 $^{\circ}$ C

[0058] 注入量:1 μ L

[0059] 检测器:FID 290 $^{\circ}$ C (sens.10¹)

[0060] 在1个观点中,本实施方式的非水电解质的一例包含非水溶剂、电解质盐和杂环式化合物(C1)。杂环式化合物(C1)包含杂环(H)且包含含有氧和/或氮的至少1种原子团Z。该原子团Z可以使用作为吸电子基团R示例的原子团。该原子团Z可以包含选自羰基、腈基、磺酰基和羟基组成的组中的至少1种,也可以是该至少1种。作为原子团Z的羟基与构成饱和烃基的碳原子键合。

[0061] (非水电解质电池)

[0062] 本实施方式的非水电解质电池包含含有正极活性物质的正极、与正极相对的负极和非水电解质。该非水电解质是本实施方式的非水电解质。非水电解质电池可以包含其他构成要素。例如,非水电解质电池通常还包含分隔件和外壳体。分隔件配置在正极与负极之间。外壳体收纳包含正极、负极和分隔件的电极组。正极、负极、分隔件和外壳体没有特别限定,可以使用公知的物质。

[0063] 非水电解质电池的构成只要能够得到本公开的效果就没有特别限定。非水电解质电池的例子包括非水电解质二次电池、非水电解质一次电池等。非水电解质二次电池的例子包括锂离子二次电池等。非水电解质一次电池的例子包括金属锂一次电池等。非水电解质电池的形态没有限定,可以为圆筒形,也可以为方形。非水电解质电池的电极组的形态没有限定,可以为卷绕型,也可以为层叠型。

[0064] 正极活性物质可以具有层状岩盐型结构。在该情况下,正极活性物质可以包含锂过渡金属复合氧化物,该锂过渡金属复合氧化物包含选自Co、Mn和Al组成的组中的至少1种且包含Ni。Ni在该锂过渡金属复合氧化物中所含的Li以外的金属元素中所占的比例可以为80原子%以上。

[0065] 以下对本实施方式的非水电解质及非水电解质电池的构成要素的例子进行说明。但是,本实施方式的构成要素并不限定于以下的例子。

[0066] (非水溶剂)

[0067] 作为非水溶剂,例如可以举出环状碳酸酯、链状碳酸酯、环状羧酸酯、链状羧酸酯。作为环状碳酸酯,可以举出碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚乙酯(EC)等。作为链状碳酸酯,可以举出碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二甲酯(DMC)等。作为环状羧酸酯,可以举出 γ -丁内酯(GBL)、 γ -戊内酯(GVL)等。作为链状羧酸酯,可以举出甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸

丙酯、乙酸甲酯(MA)、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯等。非水电解质可以仅包含1种非水溶剂,也可以包含2种以上的非水溶剂。

[0068] (电解质盐)

[0069] 作为电解质盐,优选锂盐。作为锂盐,例如可以举出 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低级脂肪族羧酸锂、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、硼酸盐、酰亚胺盐。作为硼酸盐,可以举出二氟草酸硼酸锂、双草酸硼酸锂等。作为酰亚胺盐,可以举出双氟磺酰亚胺锂($\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$)、双(三氟甲基磺酰)亚胺锂($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)等。非水电解质可以仅包含1种电解质盐,也可以包含2种以上的电解质盐。

[0070] 非水电解质中的电解质盐的浓度例如为0.5mol/L以上且2mol/L以下。

[0071] 非水电解质可以包含其他添加剂。作为其它添加剂,例如可以举出选自碳酸亚乙烯酯、氟代碳酸亚乙酯和乙烯基碳酸亚乙酯组成的组中的至少1种。

[0072] 另外,非水电解质也可以包含不是杂环式化合物(C)的其他化合物作为抑制金属离子的溶解析出反应的添加剂。这样的化合物的例子可以包含具有异氰酸酯基的异氰酸酯化合物和/或具有2个以上腈基的腈化合物。异氰酸酯化合物在负极被还原分解,在负极活性物质(例如石墨等碳材料)的表面形成覆膜,具有抑制非水电解质的还原分解的作用。由此,能够抑制金属离子的还原析出反应。另一方面,腈化合物在正极被氧化,具有在正极活性物质上形成覆膜的作用。由此,能够抑制构成正极活性物质的金属离子溶解于非水电解质中的情况。然而,在抑制金属离子的溶解析出反应的方面,本公开的杂环式化合物(C)与异氰酸酯化合物和腈化合物相比格外优异。

[0073] (正极)

[0074] 正极包含正极活性物质。正极通常包含正极集电体和保持于正极集电体的层状的正极合剂(以下称为“正极合剂层”)。在正极合剂层的形成方法的一例中,首先,通过使正极合剂的构成成分分散于分散介质,制作正极浆料。接着,将正极浆料涂布于正极集电体的表面而形成涂膜后,使涂膜干燥,由此能够形成正极合剂层。可以根据需要对干燥后的涂膜进行压延。正极合剂包含正极活性物质作为必须成分,可以包含粘结剂、增稠剂等作为任意成分。

[0075] (正极活性物质)

[0076] 正极活性物质只要是能够用作非水电解质电池(例如锂离子二次电池)的正极活性物质的材料即可,没有特别限定。作为优选的正极活性物质,例如可以举出具有层状岩盐型结构且包含Ni和选自Co、Mn和Al组成的组中的至少1种的锂过渡金属复合氧化物。

[0077] 在此,从得到高容量的观点出发,优选Ni在锂过渡金属复合氧化物中所含的Li以外的金属元素中所占的比例为80原子%以上。Ni在Li以外的金属元素中所占的比例可以为85原子%以上,也可以为90原子%以上。Ni在Li以外的金属元素中所占的比例例如优选为95原子%以下。在限定范围的情况下,这些上下限可以任意组合。

[0078] 以下,有时将满足下述(1)~(3)的条件的锂过渡金属复合氧化物称为“复合氧化物HN”。

[0079] (1) 复合氧化物HN具有层状岩盐型结构。

[0080] (2) 复合氧化物HN包含选自Co、Mn和Al组成的组中的至少1种且包含Ni。

[0081] (3) 在复合氧化物HN中,Ni在Li以外的金属元素中所占的比例为80原子%以上。

[0082] 能够向复合氧化物HN的层状岩盐型结构的层间可逆地插入和脱离Li离子。Ni的比例越高,越能够在充电时从复合氧化物HN抽出大量的锂离子,越能够提高容量。

[0083] Co、Mn和Al有助于Ni含有率高的复合氧化物HN的晶体结构的稳定化。但是,从削减制造成本的观点出发,Co含有率越低越优选。Co含有率低或不含Co的复合氧化物HN可以包含Mn和Al。

[0084] Co在Li以外的金属元素中所占的比例优选为10原子%以下,更优选为5原子%以下,也可以不含Co。从复合氧化物HN的晶体结构的稳定化的观点出发,优选包含1原子%以上或1.5原子%以上的Co。

[0085] Mn在Li以外的金属元素中所占的比例可以为10原子%以下,也可以为5原子%以下。Mn在Li以外的金属元素中所占的比例可以为1原子%以上,也可以为3原子%以上,还可以为5原子%以上。在限定范围的情况下,这些上下限可以任意组合。

[0086] Al在Li以外的金属元素中所占的比例可以为10原子%以下,也可以为5原子%以下。Al在Li以外的金属元素中所占的比例可以为1原子%以上,也可以为3原子%以上,还可以为5原子%以上。在限定范围的情况下,这些上下限可以任意组合。

[0087] 复合氧化物HN例如由式: $\text{Li}_\alpha\text{Ni}_{(1-x_1-x_2-y-z)}\text{Co}_{x_1}\text{Mn}_{x_2}\text{Al}_y\text{M}_z\text{O}_{2+\beta}$ 表示。元素M是Li、Ni、Co、Mn、Al和氧以外的元素。

[0088] 上述式中,表示锂的原子比的 α 例如为 $0.95 \leq \alpha \leq 1.05$ 。其中, α 根据充放电而增减。在表示氧的原子比的 $(2+\beta)$ 中, β 满足 $-0.05 \leq \beta \leq 0.05$ 。

[0089] 表示Ni的原子比的 $1-x_1-x_2-y-z (=v)$ 为0.8以上,可以为0.85以上,可以为0.90以上或0.95以上。另外,表示Ni的原子比的 v 可以为0.98以下,也可以为0.95以下。在限定范围的情况下,这些上下限可以任意组合。

[0090] 表示Co的原子比的 x_1 例如为0.1以下($0 \leq x_1 \leq 0.1$),可以为0.08以下,可以为0.05以下,可以为0.01以下。 x_1 为0的情况包括Co为检测极限以下的情况。

[0091] 表示Mn的原子比的 x_2 例如为0.1以下($0 \leq x_2 \leq 0.1$),可以为0.08以下,可以为0.05以下,可以为0.03以下。 x_2 可以为0.01以上,也可以为0.03以上。Mn有助于复合氧化物HN的晶体结构的稳定化,并且通过复合氧化物HN包含廉价的Mn,从而有利于削减成本。在限定范围的情况下,这些上下限可以任意组合。

[0092] 表示Al的原子比的 y 例如为0.1以下($0 \leq y \leq 0.1$),可以为0.08以下,可以为0.05以下,可以为0.03以下。 y 可以为0.01以上,也可以为0.03以上。Al有助于复合氧化物HN的晶体结构的稳定化。在限定范围的情况下,这些上下限可以任意组合。

[0093] 表示元素M的原子比的 z 例如为 $0 \leq z \leq 0.10$,可以为 $0 < z \leq 0.05$,也可以为 $0.001 \leq z \leq 0.01$ 。在限定范围的情况下,这些上下限可以任意组合。

[0094] 元素M可以为选自由Ti、Zr、Nb、Mo、W、Fe、Zn、B、Si、Mg、Ca、Sr、Sc和Y组成的组中的至少1种。其中,认为:在复合氧化物HN中包含选自由Nb、Sr和Ca组成的组中的至少1种的情况下,复合氧化物HN的表面结构稳定化,电阻降低,进一步抑制金属的溶出。若元素M不均匀分布于复合氧化物HN的颗粒表面的附近,则更为有效。

[0095] 构成复合氧化物HN的元素的含有率通过电感耦合等离子体发射光谱分析装置(Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy:ICP-AES)、电子探针显微分析仪(Electron Probe Micro Analyzer:EPMA)、或者能量色散型X射线分析装置

(Energydispersive X-rayspectroscopy:EDX)等进行测定。

[0096] 复合氧化物HN例如是多个一次颗粒聚集而成的二次颗粒。一次颗粒的粒径例如为 $0.05\mu\text{m}$ 以上且 $1\mu\text{m}$ 以下。复合氧化物HN的二次颗粒的平均粒径例如为 $3\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下,可以为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $25\mu\text{m}$ 以下。

[0097] 本说明书中,二次颗粒的平均粒径是指:在利用激光衍射散射法测定的粒度分布中,体积累积值为50%的粒径(体积平均粒径)。有时将这样的粒径称为D50。测定装置例如可以使用株式会社堀场制作所(HORIBA)制“LA-750”。

[0098] 正极活性物质可以包含复合氧化物HN以外的锂过渡金属复合氧化物,优选复合氧化物HN的比例多。复合氧化物HN在正极活性物质中所占的比例例如为90质量%以上,可以为95质量%以上,也可以为100%。

[0099] (其他)

[0100] 作为粘结剂,例如使用树脂材料。作为粘结剂,例如可以举出氟树脂、聚烯烃树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、丙烯酸类树脂、乙烯基树脂、橡胶状材料(例如苯乙烯丁二烯共聚物(SBR))等。粘结剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0101] 作为增稠剂,例如可以举出纤维素醚等纤维素衍生物。作为纤维素衍生物,可以举出羧甲基纤维素(CMC)及其改性体、甲基纤维素等。增稠剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0102] 作为导电材料,可以举出碳纳米管(CNT)、CNT以外的碳纤维、导电性颗粒(例如炭黑、石墨)等。

[0103] 作为正极浆料中使用的分散介质,没有特别限制,例如可以举出水、醇、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、它们的混合溶剂等。

[0104] 作为正极集电体,例如可以使用金属箔。正极集电体可以为多孔质。作为多孔质的集电体,例如可以举出网、冲孔片、金属网等。作为正极集电体的材质,例如可以示例不锈钢、铝、铝合金、钛等。正极集电体的厚度没有特别限定,例如为 $1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$,可以为 $5\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 。

[0105] (负极)

[0106] 负极包含负极活性物质。负极通常具备负极集电体和保持于负极集电体的层状的负极合剂(以下称为负极合剂层)。负极合剂层可以通过将使负极合剂的构成成分分散于分散介质而成的负极浆料涂布于负极集电体的表面并使其干燥而形成。可以根据需要对干燥后的涂膜进行压延。

[0107] 负极合剂可以包含负极活性物质作为必须成分,可以包含粘结剂、增稠剂、导电剂等作为任意成分。

[0108] (负极活性物质)

[0109] 作为负极活性物质,可以使用金属锂、锂合金等,但优选使用能够电化学地吸储和释放锂离子的材料。作为这样的材料,可以举出碳质材料、含Si材料等。负极可以包含1种负极活性物质,也可以组合包含2种以上。

[0110] 作为碳质材料,例如可以举出石墨、易石墨化碳(软碳)、难石墨化碳(硬碳)。碳质材料可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。从充放电的稳定性优异、不可逆容量也少的方面出发,其中,作为碳质材料,优选石墨。作为石墨,可以举出天然石墨、人造石墨和石

墨化中间相碳颗粒。

[0111] 作为含Si材料,可以举出Si单质、硅合金、硅化合物(硅氧化物等)、在锂离子传导相(基质)内分散有硅相的复合材料等。作为硅氧化物,可以举出 SiO_x 颗粒。 x 例如为 $0.5 \leq x < 2$,也可以为 $0.8 \leq x \leq 1.6$ 。作为锂离子传导相,可以使用选自 SiO_2 相、硅酸盐相和碳相组成的组中的至少1种。

[0112] 作为粘结剂、增稠剂、导电剂及负极浆料中使用的分散介质,例如可以使用正极中示例的材料。

[0113] 作为负极集电体,例如可以使用金属箔。负极集电体可以为多孔质。作为负极集电体的材质,例如可示例不锈钢、镍、镍合金、铜、铜合金等。负极集电体的厚度没有特别限定,例如为 $1\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$,可以为 $5\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 。

[0114] (分隔件)

[0115] 优选在正极与负极之间夹设分隔件。分隔件的离子透过度高,具备适度的机械强度和绝缘性。作为分隔件,可以使用微多孔薄膜、机织布、非织造布等。作为分隔件的材质,优选聚丙烯、聚乙烯等聚烯烃。

[0116] 作为非水电解质电池的结构的一例,可以举出将正极和负极隔着分隔件卷绕而成的电极组与非水电解质一起收纳于外壳体的结构。但是不限于此,也可以应用其他方式的电极组。例如,也可以是正极和负极隔着分隔件层叠而成的层叠型的电极组。非水电解质二次电池的形态也没有限定,例如为圆筒型、方型、硬币型、纽扣型、层压型等即可。

[0117] 非水电解质电池可以是一次电池,也可以是二次电池。

[0118] 以下,作为本发明的非水电解质电池的一例,参照图1对方形的非水电解质二次电池的结构进行说明。

[0119] 电池具备有底方形的电池外壳4、收容于电池外壳4内的电极组1及非水电解质(未图示)。电极组1具有长带状的负极、长带状的正极和介于它们之间的分隔件。负极的负极集电体经由负极引线3与设置于封口板5的负极端子6电连接。负极端子6通过树脂制垫片7与封口板5绝缘。正极的正极集电体经由正极引线2与封口板5的背面电连接。即,正极与兼作正极端子的电池外壳4电连接。封口板5的周缘嵌合于电池外壳4的开口端部,嵌合部进行了激光焊接。在封口板5具有非水电解质的注入孔,在注液后被密封栓8堵塞。非水电解质使用本实施方式的非水电解质。

[0120] 实施例

[0121] 以下,基于实施例对本公开进行具体说明,但本公开并不限于以下的实施例。

[0122] (电池A1 ~ A20)

[0123] 按照下述步骤制作非水电解质二次电池,进行评价。

[0124] (1) 正极的制作

[0125] 将正极活性物质颗粒($\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$) 100质量份、碳纳米管1质量份、聚偏氟乙烯1质量份和适量的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)混合,制备正极浆料。接着,在铝箔的片面涂布正极浆料而形成涂膜。接着,使涂膜干燥后,进行压延。这样,得到包含铝箔和形成于其两面的正极合剂层(厚度 $95\mu\text{m}$ 、密度 $3.6\text{g}/\text{cm}^3$)的正极。

[0126] (2) 负极的制作

[0127] 将负极活性物质(石墨) 98质量份、羧甲基纤维素的钠盐(CMC-Na) 1质量份、SBR 1

质量份和适量的水混合,制备负极浆料。接着,在作为负极集电体的铜箔的单面涂布负极浆料而形成涂膜。接着,使涂膜干燥后,进行压延。这样,得到包含铜箔和其两面形成的负极合剂层的负极。

[0128] (3) 非水电解质(电解液)的制备

[0129] 通过在碳酸亚乙酯(EC)与碳酸甲乙酯(EMC)的混合溶剂(EC:EMC=3:7(体积比))中溶解 LiPF_6 和杂环式化合物(C)来制备电解液(非水电解质)。电解液中的 LiPF_6 的浓度为 1.0mol/L 。作为杂环式化合物(C),使用表1所示的化合物。电解液中的杂环式化合物(C)的含有率(浓度)为表1所示的值。

[0130] (4) 非水电解质二次电池的制作

[0131] 将正极切成规定的形状。接着,削去正极合剂层的一部分而使正极集电体露出,成为与极耳引线的连接区域。这样,得到包含作为正极发挥功能的区域(尺寸:20mm×20mm)和与极耳引线的连接区域的正极。在正极合剂层的中央附近有意地埋入球状的铜颗粒(直径约100 μm)。接着,将正极集电体的露出部分与正极极耳引线连接。接着,用绝缘极耳薄膜覆盖正极极耳引线的外周的规定区域。这样,得到评价用的正极。

[0132] 将负极切成与正极同样的形状。接着,进行与正极同样的处理,得到包含作为负极发挥功能的区域和与极耳引线的连接区域的负极。接着,将负极集电体的露出部分与负极极耳引线连接。接着,用绝缘极耳薄膜覆盖负极极耳引线的外周的规定区域。这样,得到评价用的负极。

[0133] 使用评价用的正极和负极制作电池。首先,将正极和负极以正极合剂层和负极合剂层隔着分隔件相对的方式配置,得到电极组。分隔件使用聚乙烯制分隔件(厚度12 μm)。接着,将切成长方形(60mm×90mm)的A1层压膜(厚度100 μm)对折。接着,将对折后的层压膜的60mm的长边侧的端部热熔,制成60mm×45mm的筒状。然后,将制作的电极组放入筒中。接着,将A1层压膜的端面与各极耳引线的热熔接树脂的位置对准并密封。接着,从A1层压膜的未被热密封的短边侧注入非水电解液,使非水电解液浸渍于各合剂层内。最后,将注液侧的A1层压膜的端面密封,得到评价用的电池A1~A20。

[0134] (电池C1)

[0135] 除了改变电解液(非水电解质)以外,用与电池A1的制作同样的方法和条件制作比较例的电池C1。电池C1的电解液除了未添加杂环式化合物(C)以外,与与电池A1的电解液的制备同样的方法和条件进行制备。

[0136] (5) 评价

[0137] 制作参照用的参照电池R1。参照电池R1的构成除了在正极中未埋入金属铜球、以及在非水电解质中未添加杂环式化合物(C)以外,与电池A1的构成相同。将得到的参照电池R1在25℃的温度环境下以0.05C的恒定电流进行充电直至电池电压成为4.2V。然后,以0.05C的恒定电流进行放电直至电池电压达到2.5V,求出充放电曲线。充电与放电之间以开路状态静置20分钟。

[0138] 将制作的评价用的各电池用由一对不锈钢(厚度2mm)构成的夹具夹持,以0.2MPa的压力固定。

[0139] 用以下的方法评价评价用的各电池。首先,将电池在25℃的温度环境下,以0.3C的电流进行恒流充电直至电压成为3.58V,然后,以3.58V的恒压进行恒压充电直至电流成为

0.02C。接着,将电池保存在25℃的温度环境中,测定经过48小时后的电池电压 V_1 和经过72小时后的电池电压 V_2 。

[0140] 基于参考电池R1的充电/放电曲线,从电池电压 V_1 和 V_2 求出经过48小时后的充电状态 SOC_1 和经过72小时后的充电状态 SOC_2 。接着,基于下述式,导出每1天的自放电率sd,进行评价。

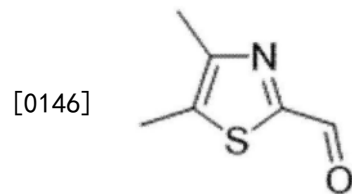
[0141] 自放电率sd(%/天) = SOC_1 (%) - SOC_2 (%)

[0142] 表2中示出电池的制造条件的一部分和自放电率sd的评价结果。

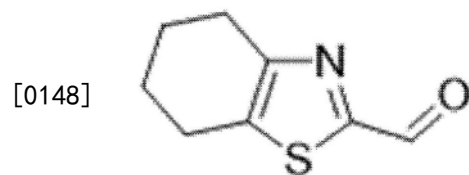
[0143] [表2]

电池	杂环式化合物(C)		自放电率 sd (%)
	种类	含有率 (%)	
A1	4,5-二甲基-1,3-噻唑-2-甲醛	0.01	6.8
A2		0.1	3.5
A3		1.0	1.6
A4		5.0	1.7
A5		10.0	1.9
A6	4,5,6,7-四氢-1,3-苯并噻唑-2-甲醛	0.01	6.9
A7		0.1	4.7
A8		1.0	1.6
A9		5.0	1.8
A10		10.0	1.9
A11	2-乙基硫代吗啉-4-甲醛	0.01	6.7
A12		0.1	3.4
A13		1.0	1.6
A14		5.0	1.7
A15		10.0	1.8
A16	2,3-二甲基硫代吗啉-4-甲醛	0.01	6.6
A17		0.1	2.5
A18		1.0	1.5
A19		5.0	1.6
A20		10.0	1.8
C1	未添加	0.0	7.3

[0144] [0145] 以下示出作为杂环式化合物(C)使用的4,5-二甲基-1,3-噻唑-2-甲醛的结构。

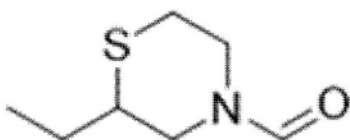


[0147] 以下示出作为杂环式化合物(C)使用的4,5,6,7-四氢-1,3-苯并噻唑-2-甲醛的结构。



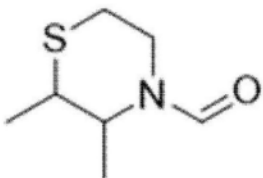
[0149] 以下示出作为杂环式化合物(C)使用的2-乙基硫代吗啉-4-甲醛的结构。

[0150]



[0151] 以下示出作为杂环式化合物(C)使用的2,3-二甲基硫代吗啉-4-甲醛的结构。

[0152]



[0153] 如表2所示,添加了杂环式化合物(C)的电池A1~A20与比较例的电池C1相比,自放电率sd低。认为这是由于杂环式化合物(C)捕捉了溶解的铜离子所致。

[0154] 产业上的可利用性

[0155] 本公开可以用于非水电解质和非水电解质电池。

[0156] 关于目前的优选实施方式对本发明进行了说明,但不应限定性地解释这样的公开。通过阅读上述公开内容,各种变形和改变对于属于本发明的技术领域的本领域技术人员来说是显而易见的。因此,所附的权利要求书应被解释为在不脱离本发明的真正的精神以及范围的情况下包含所有的变形以及改变。

[0157] 附图标记说明

[0158] 1:电极组、2:正极引线、3:负极引线、4:电池外壳、5:封口板、6:负极端子、7:垫片、8:密封栓。

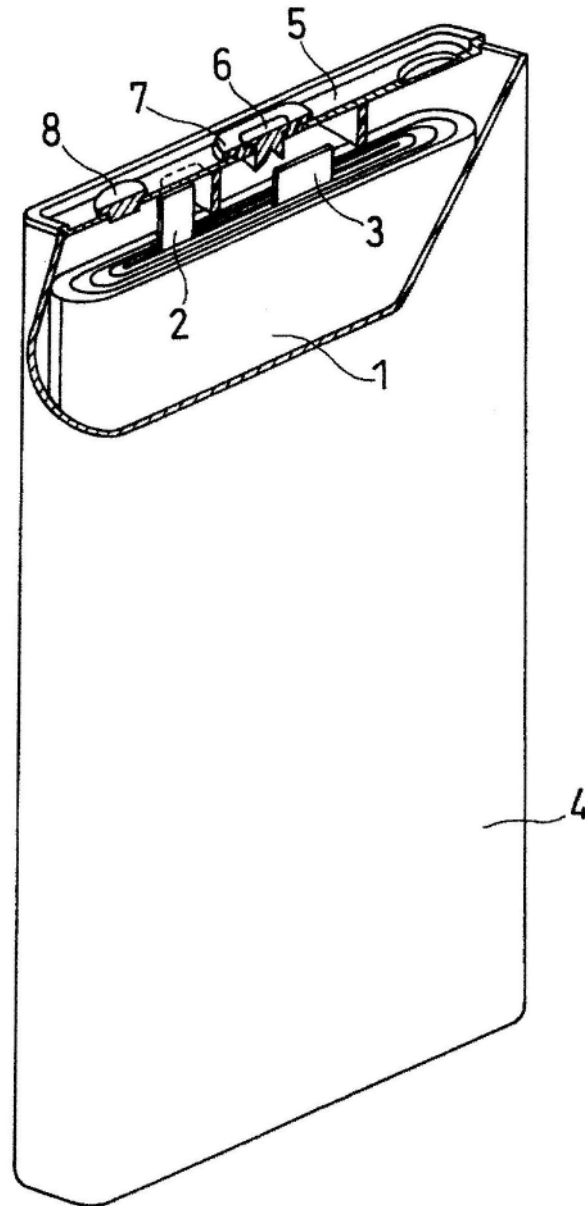


图1