(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118339696 A
(43)申请公布日 2024.07.12

(21)申请号 202280080046.1
(22)申请日 2022.11.15
(30)优先权数据
2021-210395 2021.12.24 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.05.31
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/042311 2022.11.15
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/119949 JA 2023.06.29
(71)申请人 株式会社村田制作所
地址 日本京都
(72)发明人 井原将之
(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限责任公司 11240
专利代理师 赵雨桐
(51)Int.Cl.
H01M 10/0568(2006.01)
C01G 53/00(2006.01)
H01M 4/36(2006.01)
H01M 4/505(2006.01)
H01M 4/525(2006.01)
H01M 10/052(2006.01)
H01M 10/0567(2006.01)

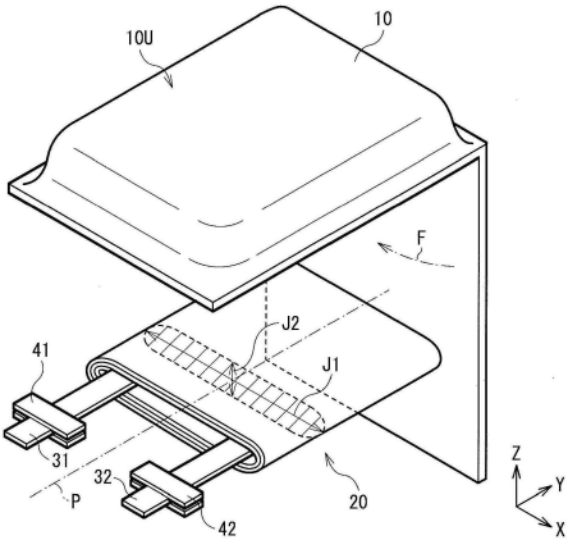
权利要求书2页 说明书43页 附图2页

(54)发明名称

二次电池

(57)摘要

二次电池具备包含正极活性物质的正极、负极和包含电解质盐的电解液。正极活性物质包含含锂化合物、碳酸锂以及氢氧化锂，该正极活性物质中的碳酸锂的含量为0.2重量%以上且0.7重量%以下，该正极活性物质中的氢氧化锂的含量为0.2重量%以上且0.7重量%以下。电解质盐包含酰亚胺阴离子，该酰亚胺阴离子包含由式(1)表示的第一酰亚胺阴离子、由式(2)表示的第二酰亚胺阴离子、由式(3)表示的第三酰亚胺阴离子以及由式(4)表示的第四酰亚胺阴离子中的至少一种。



CN 118339696 A

1.一种二次电池,具备:

正极,包含正极活性物质;

负极;以及

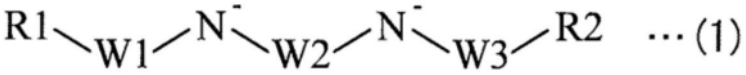
电解液,包含电解质盐,

所述正极活性物质包含含锂化合物、碳酸锂以及氢氧化锂,

所述正极活性物质中的所述碳酸锂的含量为0.2重量%以上且0.7重量%以下,

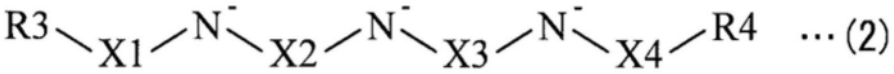
所述正极活性物质中的所述氢氧化锂的含量为0.2重量%以上且0.7重量%以下,

所述电解质盐包含酰亚胺阴离子,所述酰亚胺阴离子包含由式(1)表示的第一酰亚胺阴离子、由式(2)表示的第二酰亚胺阴离子、由式(3)表示的第三酰亚胺阴离子以及由式(4)表示的第四酰亚胺阴离子中的至少一种,



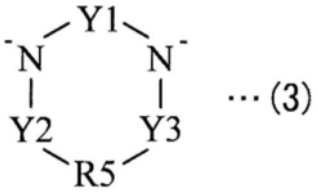
…(1)

R1以及R2分别是氟基以及氟化烷基中的任一种,W1、W2以及W3分别是羰基即>C=O、亚磺酰基即>S=O以及磺酰基即>$S(=O)_2$中的任一种,



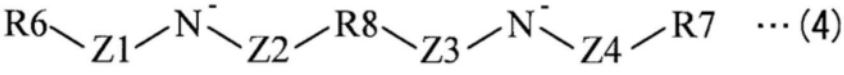
…(2)

R3以及R4分别是氟基以及氟化烷基中的任一种,X1、X2、X3以及X4分别是羰基、亚磺酰基以及磺酰基中的任一种,



…(3)

R5是氟化亚烷基,Y1、Y2以及Y3分别是羰基、亚磺酰基以及磺酰基中的任一种,



…(4)

R6以及R7分别是氟基以及氟化烷基中的任一种,R8是亚烷基、亚苯基、氟化亚烷基以及氟化亚苯基中的任一种,Z1、Z2、Z3以及Z4分别是羰基、亚磺酰基以及磺酰基中的任一种。

2.根据权利要求1所述的二次电池,其中,

所述含锂化合物包含由式(5)表示的第一锂复合氧化物以及由式(6)表示的第二锂复合氧化物中的至少一种,

$Li_xNi_{1-y}M1_yO_{2-a}X1_b$…(5)

M1是Co、Mn、Mg、Ba、Al、B、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Zr、Mo、Sn、Ca、Sr、W、Na、K、Nb、Ta以及稀土类元素中的至少一种,X1是F、Cl、Cr、I、P、S以及Si中的至少一种,x、y、a以及b满足$0.9\leq x\leq 1.1$、$0.005\leq y\leq 0.5$、$-0.1\leq a\leq 0.2$以及$0\leq b\leq 0.1$,

$Li_xMn_{1-x-y-z}Ni_yM2_zO_{2-a}X2_b$…(6)

M2是Co、Mg、Ba、Al、B、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Zr、Mo、Sn、Ca、Sr、W、Na、K、Nb、Ta以及稀土类元素中的至少一种,X2是F、Cl、Cr、I、P、S以及Si中的至少一种,x、y、a以及b满足$0<x\leq 0.3$、$0.3\leq y\leq 0.9$、$0\leq z\leq 0.5$、$-0.1\leq a\leq 0.2$以及$0\leq b\leq 0.1$。

3.根据权利要求1或2所述的二次电池,其中,

所述电解液包含轻金属离子作为阳离子。

4.根据权利要求3所述的二次电池,其中,

所述轻金属离子包含锂离子。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的二次电池,其中,

所述电解液中的所述电解质盐的含量为0.2mol/kg以上且2mol/kg以下。

6.根据权利要求1至4中任一项所述的二次电池,其中,

所述电解液进一步包含六氟磷酸锂,

所述电解质盐包含阳离子以及所述酰亚胺阴离子,

所述六氟磷酸锂包含锂离子以及六氟磷酸根离子,

所述电解液中的所述阳离子的含量与所述电解液中的所述锂离子的含量之和为0.7mol/kg以上且2.2mol/kg以下,

所述电解液中的所述六氟磷酸根离子的摩尔数相对于所述电解液中的所述酰亚胺阴离子的摩尔数的比例为13mol%以上且6000mol%以下。

7.根据权利要求1至6中任一项所述的二次电池,其中,

所述电解液进一步包含不饱和环状碳酸酯、氟化环状碳酸酯、磺酸酯、二羧酸酐、二磺酸酐、硫酸酯、腈化合物以及异氰酸酯化合物中的至少一种。

8.根据权利要求1至7中任一项所述的二次电池,其中,

所述电解液进一步包含六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、双(氟磺酰基)酰亚胺锂、双(草酸)硼酸锂以及二氟磷酸锂中的至少一种。

9.根据权利要求1至8中任一项所述的二次电池,其中,

所述二次电池是锂离子二次电池。

二次电池

技术领域

[0001] 本技术涉及一种二次电池。

背景技术

[0002] 由于移动电话等多种电子设备正在普及,因此作为小型且轻量并且可以得到高能量密度的电源,正在进行二次电池的开发。该二次电池具备正极、负极以及电解液,关于该二次电池的结构进行了各种研究。

[0003] 具体而言,电解液包含由R_F^1-S(=O)$_2$-NH-S(=O)$_2$-NH-S(=O)$_2$-R_F^2表示的酰亚胺化合物(例如,参照专利文献1。)。另外,电解液的电解质盐包含由F-S(=O)$_2$-N^--C(=O)-N^--S(=O)$_2$-F或者F-S(=O)$_2$-N^--S(=O)$_2$-C_6H_4-S(=O)$_2$-N^--S(=O)$_2$-F表示的酰亚胺阴离子(例如,参照非专利文献1、2。)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:中国专利第102786443号说明书

[0007] 非专利文献

[0008] 非专利文献1:Faiz Ahmed等,"Novel divalent organo-lithium salts withhigh electrochemical and thermal stability for aqueous rechargeable Li-Ionbatteries",Electrochimica Acta,298,2019年,709-716

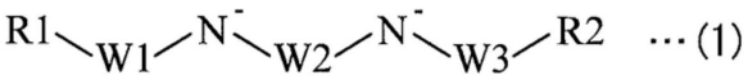
[0009] 非专利文献2:Faiz Ahmed等,"Highly conductive divalentfluorosulfonyl imide based electrolytes improving Li-ion battery performance:Additive potentiating",Journal of Power Sources,455,2020年,227980

发明内容

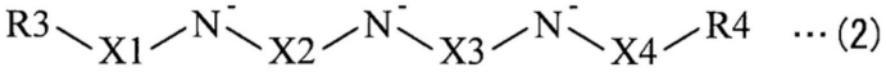
[0010] 关于二次电池的结构进行了各种研究,但该二次电池的电池特性还不充分,因此还有改善的余地。

[0011] 因此,期望能够得到优异的电池特性的二次电池。

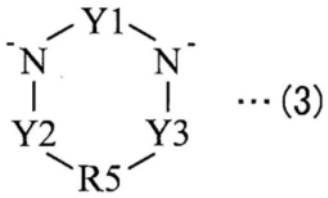
[0012] 本技术的一个实施方式的二次电池具备包含正极活性物质的正极、负极和包含电解质盐的电解液。正极活性物质包含含锂化合物、碳酸锂以及氢氧化锂,该正极活性物质中的碳酸锂的含量为0.2重量%以上且0.7重量%以下,该正极活性物质中的氢氧化锂的含量为0.2重量%以上且0.7重量%以下。电解质盐包含酰亚胺阴离子,该酰亚胺阴离子包含由式(1)表示的第一酰亚胺阴离子、由式(2)表示的第二酰亚胺阴离子、由式(3)表示的第三酰亚胺阴离子以及由式(4)表示的第四酰亚胺阴离子中的至少一种。

[0013] 

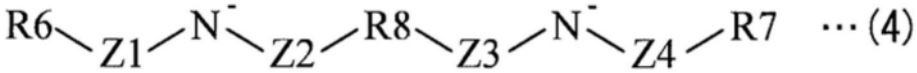
[0014] (R1以及R2分别是氟基以及氟化烷基中的任一种。W1、W2以及W3分别是羰基(>C=O)、亚磺酰基(>S=O)以及磺酰基(>S(=O)$_2$)中的任一种。)

[0015] 

[0016] (R3以及R4分别是氟基以及氟化烷基中的任一种。X1、X2、X3以及X4分别是羰基、亚磺酰基以及磺酰基中的任一种。)

[0017] 

[0018] (R5是氟化亚烷基。Y1、Y2以及Y3分别是羰基、亚磺酰基以及磺酰基中的任一种。)

[0019] 

[0020] (R6以及R7分别是氟基以及氟化烷基中的任一种。R8是亚烷基、亚苯基、氟化亚烷基以及氟化亚苯基中的任一种。Z1、Z2、Z3以及Z4分别是羰基、亚磺酰基以及磺酰基中的任一种。)

[0021] 上述的“含锂化合物”是指含有锂作为构成元素的化合物的总称。需要说明的是,关于含锂化合物的详细情况将在下文叙述。

[0022] 根据本技术的一个实施方式的二次电池,正极的正极活性物质包含含锂化合物、碳酸锂以及氢氧化锂,该正极活性物质中的碳酸锂的含量为0.2重量%以上且0.7重量%以下,该正极活性物质中的氢氧化锂的含量为0.2重量%以上且0.7重量%以下,电解液的电解质盐包含第一酰亚胺阴离子、第二酰亚胺阴离子、第三酰亚胺阴离子以及第四酰亚胺阴离子中的至少一种作为酰亚胺阴离子,因此能够得到优异的电池特性。

[0023] 需要说明的是,本技术的效果不一定限定于在此说明的效果,可以是后述的与本技术相关联的一系列效果中的任何效果。

附图说明

[0024] 图1是表示本技术的一个实施方式中的二次电池的结构的立体图。

[0025] 图2是表示图1所示的电池元件的结构的截面图。

[0026] 图3是表示二次电池的应用例的结构的框图。

具体实施方式

[0027] 以下,关于本技术的一个实施方式,一边参照附图一边详细地进行说明。需要说明的是,说明的顺序如下所述。

[0028] 1.二次电池

[0029] 1-1.结构

[0030] 1-2.动作

[0031] 1-3.制造方法

[0032] 1-4.作用以及效果

[0033] 2.变形例

[0034] 3.二次电池的用途

[0035] ＜1.二次电池＞

[0036] 首先,关于本技术的一个实施方式的二次电池进行说明。

[0037] 在此说明的二次电池是利用电极反应物质的嵌入脱嵌来得到电池容量的二次电池,具备正极、负极以及电解液。

[0038] 在该二次电池中,负极的充电容量变得大于正极的放电容量。即,负极的每单位面积的电化学容量被设定为变得大于正极的每单位面积的电化学容量。这是为了防止在充电过程中电极反应物质在负极的表面上析出。

[0039] 电极反应物质的种类没有特别限定,具体而言,是碱金属以及碱土类金属等轻金属。碱金属的具体例子是锂、钠以及钾等,并且碱土类金属的具体例子是铍、镁以及钙等。另外,电极反应物质的种类可以是铝等其他轻金属。

[0040] 以下,以电极反应物质是锂的情况为例。利用锂的嵌入脱嵌来得到电池容量的二次电池是所谓的锂离子二次电池。在该锂离子二次电池中,锂以离子状态被嵌入脱嵌。

[0041] ＜1-1.结构＞

[0042] 图1示出了二次电池的立体结构,并且图2示出了图1所示的电池元件20的截面结构。另外,在图1中,示出了外包装膜10和电池元件20相互分离的状态,并且用虚线示出了沿着XZ面的电池元件20的截面。图2仅示出了电池元件20的一部分。

[0043] 如图1以及图2所示,该二次电池具备外包装膜10、电池元件20、正极引线31、负极引线32以及密封膜41、42。在此说明的二次电池是使用了具有挠性或柔性的外包装膜10的层压膜型的二次电池。

[0044] [外包装膜以及密封膜]

[0045] 如图1所示,外包装膜10是收纳电池元件20的外包装部件,具有在该电池元件20被收纳在内部的状态下密封的袋状结构。由此,外包装膜10收纳后述的正极21以及负极22和电解液。

[0046] 在此,外包装膜10是一张膜状的部件,向折叠方向F折叠。在该外包装膜10上设置有用于收容电池元件20的凹陷部10U(所谓的深拉伸部)。

[0047] 具体而言,外包装膜10是从内侧起依次层叠了熔接层、金属层以及表面保护层的3层的层压膜,在该外包装膜10被折叠的状态下,相互对置的熔接层中的外周缘部彼此相互熔接。熔接层包含聚丙烯等高分子化合物。金属层包含铝等金属材料。表面保护层包含尼龙等高分子化合物。

[0048] 另外,外包装膜10的结构(层数)没有特别限定,可以是1层或2层,也可以是4层以上。

[0049] 密封膜41插入在外包装膜10与正极引线31之间,并且密封膜42插入在外包装膜10与负极引线32之间。另外,也可以省略密封膜41、42中的一方或双方。

[0050] 该密封膜41是防止外部气体等侵入外包装膜10的内部的密封部件。另外,密封膜41包含对于正极引线31具有密合性的聚烯烃等高分子化合物,该高分子化合物的具体例子是聚丙烯等。

[0051] 除了密封膜42是对于负极引线32具有密合性的密封部件以外,密封膜42的结构与密封膜41的结构是同样的。即,密封膜42包含对于负极引线32具有密合性的聚烯烃等高分子化合物。

[0052] [电池元件]

[0053] 如图1以及图2所示,电池元件20是包含正极21、负极22、隔膜23和电解液(未图示)的发电元件,收纳在外包装膜10的内部。

[0054] 该电池元件20是所谓的卷绕电极体。即,正极21以及负极22隔着隔膜23相互层叠,并且在隔着该隔膜23相互对置的同时以卷绕轴P为中心卷绕。需要说明的是,卷绕轴P是在Y轴方向上延伸的假想轴。

[0055] 电池元件20的立体形状没有特别限定。在此,由于电池元件20的立体形状为扁平状,因此与卷绕轴P交叉的电池元件20的截面(沿着XZ面的截面)的形状为由长轴J1以及短轴J2规定的扁平形状。该长轴J1是在X轴方向上延伸并且具有比短轴J2大的长度的假想轴,并且短轴J2是在与X轴方向交叉的Z轴方向上延伸并且具有比长轴J1小的长度的假想轴。在此,电池元件20的立体形状为扁平的圆筒状,因此该电池元件20的截面形状为扁平的大致椭圆。

[0056] (正极)

[0057] 如图2所示,正极21包括正极集电体21A以及正极活性物质层21B。

[0058] 正极集电体21A具有设置有正极活性物质层21B的一对面。该正极集电体21A包含金属材料等导电性材料,该导电性材料的具体例子是铝等。

[0059] 正极活性物质层21B包含嵌入脱嵌锂的正极活性物质。另外,正极活性物质层21B可以进一步包含正极粘结剂以及正极导电剂等其他材料中的任意一种或两种以上。

[0060] 在此,正极活性物质层21B设置在正极集电体21A的两面上。另外,也可以是,正极活性物质层21B在正极21与负极22对置的一侧仅设置在正极集电体21A的单面上。正极活性物质层21B的形成方法没有特别限定,具体而言,是涂布法等中的任意一种或两种以上。

[0061] 正极活性物质包含含锂化合物、碳酸锂(Li_2CO_3)以及氢氧化锂(LiOH)。

[0062] 如上所述,含锂化合物是含有锂作为构成元素的化合物的总称,嵌入脱嵌锂。含锂化合物的种类可以仅为一种,也可以为两种以上。含锂化合物的平均粒径(中位直径D50)没有特别限定,因此能够任意设定。

[0063] 碳酸锂以及氢氧化锂分别在含锂化合物的制造工序中无意地形成,因此是残留在该含锂化合物中的成分。以下,将碳酸锂以及氢氧化锂总称为“残留锂成分”。该残留锂成分是由于制造工序上的理由而导致含锂化合物中含有的不需要的成分,成为使二次电池的电池特性降低的主要原因。

[0064] 因此,残留锂成分的含量(残留量)被设定为在能够保证二次电池的电池特性的范围内变得足够小。具体而言,正极活性物质中的碳酸锂的含量为0.2重量%~0.7重量%,并且正极活性物质中的氢氧化锂的含量为0.2重量%~0.7重量%。

[0065] 残留锂成分的含量在上述范围内是因为正极活性物质的表面状态,即含锂化合物的表面上的元素分布被适当化。具体而言,在含锂化合物的表面,该含锂化合物的构成元素的占有比例相对于残留锂成分的构成元素的占有比例变得足够大。由此,在抑制由残留锂成分的存在引起的气体的产生的同时,在含锂化合物中锂离子变得容易被输入输出,并且在该含锂化合物的表面电解液变得难以被分解。在该情况下,特别是,即使在高温环境或低温环境等严酷的环境下使用(充放电)或保存二次电池,也可以稳定地得到上述的优点。

[0066] 残留锂成分的含量能够通过以下说明的步骤,使用沃德法(Warder)法来测定。

[0067] 首先,称量规定量(Sg)的正极活性物质之后,将该正极活性物质放入样品瓶中。在此,S=10(g)。接下来,在样品瓶中加入搅拌子和超纯水(50ml=50cm^3)之后,使用搅拌器搅拌超纯水(搅拌时间=1小时)。接下来,通过使搅拌后的超纯水静置(静置时间=1小时),使用带过滤器的注射器采集超纯水的上清液之后,过滤该上清液。接下来,使用全量移液管采集过滤后的上清液(10ml=10cm^3)之后,将该上清液放入带塞子的三角烧瓶中。

[0068] 接下来,在上清液中加入1滴酚酞溶液之后,一边使用搅拌器搅拌上清液,一边使用滴定溶液(具有浓度M的盐酸(HCl))进行滴定,直至液体颜色(红色)消失,由此读取该盐酸的滴加量(Aml=Acm^3)。在此,浓度M=0.02mol/l(=0.02mol/dm^3)。接下来,在上清液中加入2滴溴酚蓝溶液之后,一边使用搅拌器搅拌上清液,一边使用上述的滴定溶液进行滴定,直至液体颜色从蓝色变化为黄绿色(蓝色消失),由此读取该盐酸的滴加量(Bml=Bcm^3)。作为滴定装置,能够使用平沼产业株式会社制造的自动滴定装置COM-1600。

[0069] 最后,使用下述的式(11)计算出碳酸锂的含量(重量%),并且使用下述的式(12)计算出氢氧化锂的含量(重量%)。

[0070] 碳酸锂的含量(重量%)=[(M×2B×(f/1000)×0.5×73.892×5)/S]×100…(11)

[0071] (S是正极活性物质的重量(g)。B是从使用了酚酞溶液的第一次的终点至使用了溴酚蓝溶液的第二次的终点为止的滴加量(ml=cm^3)。f是取决于滴定溶液的浓度的因子。M是滴定溶液的浓度(mol/l=mol/dm^3)。)

[0072] 氢氧化锂的含量(重量%)=[(M×(A-B)×(f/1000)×23.941×5)/S]×100…(12)

[0073] (S是正极活性物质的重量(g)。A是至使用了酚酞溶液的第一次的终点为止的滴加量(ml=cm^3)。B是从使用了酚酞溶液的第一次的终点至使用了溴酚蓝溶液的第二次终点为止的滴加量(ml=cm^3)。f是取决于滴定溶液的浓度的因子。M是滴定溶液的浓度(mol/l=mol/dm^3)。)

[0074] 具体而言,含锂化合物是含有锂和一种或两种以上的过渡金属元素作为构成元素的化合物,可以进一步含有一种或两种以上的其他元素作为构成元素。其他元素的种类只要是锂以及过渡金属元素各自以外的元素即可,没有特别限定,具体而言,是属于长周期型周期表中的第2族~第15族的元素。

[0075] 其中,含锂化合物可以包含由式(5)表示的第一锂复合氧化物,也可以包含由式(6)表示的第二锂复合氧化物,还可以包含双方。

[0076] $Li_xNi_{1-y}M1_yO_{2-a}X1_b$…(5)

[0077] (M1是Co、Mn、Mg、Ba、Al、B、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Zr、Mo、Sn、Ca、Sr、W、Na、K、Nb、Ta以及稀土类元素中的至少一种。X1是F、Cl、Cr、I、P、S以及Si中的至少一种。x、y、a以及b满足0.9≤x≤1.1、0.005≤y≤0.5、-0.1≤a≤0.2以及0≤b≤0.1。)

[0078] $Li_xMn_{1-x-y-z}Ni_yM2_zO_{2-a}X2_b$…(6)

[0079] (M2是Co、Mg、Ba、Al、B、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Zr、Mo、Sn、Ca、Sr、W、Na、K、Nb、Ta以及稀土类元素中的至少一种。X2是F、Cl、Cr、I、P、S以及Si中的至少一种。x、y、a以及b满足0<x≤0.3、0.3≤y≤0.9、0≤z≤0.5、-0.1≤a≤0.2以及0≤b≤0.1。)

[0080] 由式(5)可知,第一锂复合氧化物是能够含有锂和两种以上的主要元素(Ni以及

M1)作为构成元素的双元素系的复合氧化物。第一锂复合氧化物的具体例子是$LiNi_{0.82}Co_{0.14}Al_{0.04}O_2$等。

[0081] 由式(6)可知,第二锂复合氧化物是能够含有锂和3种以上的主要元素(Mn、Ni以及M2)作为构成元素的三元素系的复合氧化物。第二锂复合氧化物的具体例子是$LiMn_{0.30}Ni_{0.50}Co_{0.20}O_2$、$LiMn_{0.33}Ni_{0.33}Co_{0.33}Al_{0.01}O_2$以及$LiMn_{0.04}Ni_{0.87}Co_{0.08}Al_{0.01}O_2$等。

[0082] 需要说明的是,正极活性物质可以进一步包含其他含锂化合物中的任意一种或两种以上。其他含锂化合物的种类没有特别限定,具体而言,是氧化物、磷酸化合物、硅酸化合物以及硼酸化合物等。另外,上述的第一锂复合氧化物以及第二锂复合氧化物不包括在在此说明的氧化物中。

[0083] 氧化物的具体例子是$LiNiO_2$、$LiCoO_2$以及$LiMn_2O_4$等。磷酸化合物的具体例子是$LiFePO_4$、$LiMnPO_4$、$LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$以及$LiFe_{0.3}Mn_{0.7}PO_4$等。

[0084] 正极粘结剂包含合成橡胶以及高分子化合物等材料中的任意一种或两种以上。合成橡胶的具体例子是丁苯系橡胶、氟系橡胶以及三元乙丙橡胶等。高分子化合物的具体例子是聚偏氟乙烯、聚酰亚胺以及羧甲基纤维素等。

[0085] 正极导电剂包含碳材料等导电性材料中的任意一种或两种以上,该碳材料的具体例子是石墨、炭黑、乙炔黑以及科琴黑等。另外,导电性材料也可以是金属材料以及高分子化合物等。

[0086] (负极)

[0087] 如图2所示,负极22包含负极集电体22A以及负极活性物质层22B。

[0088] 负极集电体22A具有设置有负极活性物质层22B的一对面。该负极集电体22A包含金属材料等导电性材料,该导电性材料的具体例子是铜等。

[0089] 负极活性物质层22B包含嵌入脱嵌锂的负极活性物质中的任意一种或两种以上。另外,负极活性物质层22B可以进一步包含负极粘结剂以及负极导电剂等其他材料中的任意一种或两种以上。

[0090] 在此,负极活性物质层22B设置在负极集电体22A的两面上。另外,也可以是,负极活性物质层22B在负极22与正极21对置的一侧仅设置在负极集电体22A的单面上。负极活性物质层22B的形成方法没有特别限定,具体而言,是涂布法、气相法、液相法、热喷涂法以及烧成法(烧结法)等中的任意一种或两种以上。

[0091] 负极活性物质的种类没有特别限定,具体而言,是碳材料以及金属系材料等。这是因为可以得到高能量密度。

[0092] 碳材料的具体例子是易石墨化碳、难石墨化碳以及石墨等。该石墨可以是天然石墨,也可以是人造石墨。

[0093] 金属系材料是包含能够与锂形成合金的金属元素以及半金属元素中的任意一种或两种以上作为构成元素的材料的总称,该金属元素以及半金属元素的具体例子是硅以及锡等。该金属系材料可以是单体,也可以是合金,也可以是化合物,也可以是它们的两种以上的混合物,也可以是包含它们的两种以上的相的材料。金属系材料的具体例子是$TiSi_2$以及SiO_x($0<x\leq2$,或者$0.2<x<1.4$)等。

[0094] 关于负极粘结剂的详细情况与关于正极粘结剂的详细情况是同样的,并且关于负极导电剂的详细情况与关于正极导电剂的详细情况是同样的。

[0095] (隔膜)

[0096] 如图2所示,隔膜23是介于正极21与负极22之间的绝缘性的多孔质膜,在防止正极21与负极22的接触(短路)的同时允许锂离子通过。该隔膜23包含聚乙烯等高分子化合物。

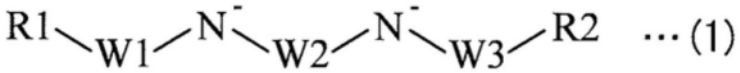
[0097] (电解液)

[0098] 电解液是液状的电解质。该电解液浸渍在正极21、负极22以及隔膜23中的每一个中,包含电解质盐。更具体而言,电解液包含电解质盐以及使该电解质盐分散(电离)的溶剂。

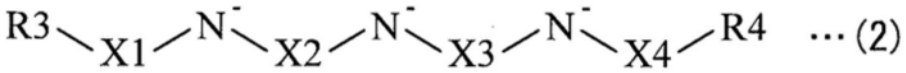
[0099] 电解质盐是在溶剂中电离的化合物,包含阴离子以及阳离子。

[0100] 阴离子包含酰亚胺阴离子。具体而言,酰亚胺阴离子包含由式(1)表示的第一酰亚胺阴离子、由式(2)表示的第二酰亚胺阴离子、由式(3)表示的第三酰亚胺阴离子以及由式(4)表示的第四酰亚胺阴离子中的任意一种或两种以上。即,电解质盐包含酰亚胺阴离子作为阴离子。

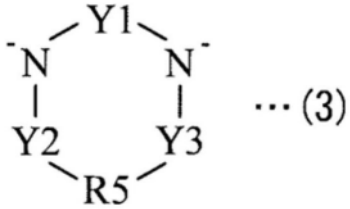
[0101] 另外,第一酰亚胺阴离子的种类可以仅为一种,也可以为两种以上。关于第二酰亚胺阴离子、第三酰亚胺阴离子以及第四酰亚胺阴离子的每一个也同样如此,种类可以是一种或两种以上。

[0102] 

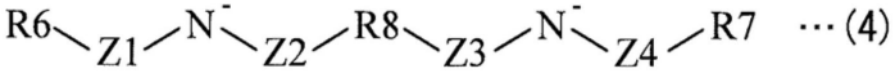
[0103] (R1以及R2分别是氟基以及氟化烷基中的任一种。W1、W2以及W3分别是羰基、亚磺酰基以及磺酰基中的任一种。)

[0104] 

[0105] (R3以及R4分别是氟基以及氟化烷基中的任一种。X1、X2、X3以及X4分别是羰基、亚磺酰基以及磺酰基中的任一种。)

[0106] 

[0107] (R5是氟化亚烷基。Y1、Y2以及Y3分别是羰基、亚磺酰基以及磺酰基中的任一种。)

[0108] 

[0109] (R6以及R7分别是氟基以及氟化烷基中的任一种。R8是亚烷基、亚苯基、氟化亚烷基以及氟化亚苯基中的任一种。Z1、Z2、Z3以及Z4分别是羰基、亚磺酰基以及磺酰基中的任一种。)

[0110] 阴离子包含酰亚胺阴离子的理由如下所述。第一,在二次电池的充放电时,在正极21以及负极22中的每一个的表面上形成源自电解质盐的优质覆膜,因此可以抑制该电解液(特别是溶剂)的分解反应。第二,利用上述的覆膜,在正极21以及负极22各自的表面附近锂离子的移动速度提高。第三,在电解液的溶液中锂离子的移动速度也提高。

[0111] 第一酰亚胺阴离子如式(1)所示,是包含2个氮原子(N)以及3个官能团(W1～W3)的

链状阴离子(2价负离子)。

[0112] R1以及R2各自只要是氟基(-F)以及氟化烷基中的任一种即可,没有特别限定。即,R1以及R2各自可以是彼此相同的基团,也可以是彼此不同的基团。由此,R1以及R2各自不是氢基(-H)以及烷基等。

[0113] 氟化烷基是烷基中的1个或2个以上的氢基(-H)被氟基取代的基团。另外,氟化烷基可以是直链状,也可以是具有1根或2根以上的侧链的支链状。

[0114] 氟化烷基的碳原子数没有特别限定,具体而言,是1～10。这是因为,包含第一酰亚胺阴离子的电解质盐的溶解性以及电离性提高。

[0115] 氟化烷基的具体例子是全氟甲基(-CF_3)以及全氟乙基(-C_2F_5)等。

[0116] W1～W3各自只要是羰基、亚磺酰基以及磺酰基中的任一种即可,没有特别限定。即,W1～W3各自可以是彼此相同的基团,也可以是彼此不同的基团。当然,也可以是W1～W3中的任意2个是彼此相同的基团。

[0117] 如式(2)所示,第二酰亚胺阴离子是包含3个氮原子以及4个官能团(X1～X4)的链状阴离子(3价负离子)。

[0118] 关于R3以及R4中的每一个的详细情况与关于R1以及R2中的每一个的详细情况是同样的。

[0119] X1～X4各自只要是羰基、亚磺酰基以及磺酰基中的任一种即可,没有特别限定。即,X1～X4各自可以是彼此相同的基团,也可以是彼此不同的基团。当然,也可以是X1～X4中的任意2个是彼此相同的基团,也可以是X1～X4中的任意3个是彼此相同的基团。

[0120] 如式(3)所示,第三酰亚胺阴离子是包含2个氮原子、3个官能团(Y1～Y3)以及1个连接基团(R5)的环状阴离子(2价负离子)。

[0121] 作为R5的氟化亚烷基是亚烷基中的1个或2个以上的氢基被氟基取代的基团。另外,氟化亚烷基可以是直链状,也可以是具有1根或2根以上的侧链的支链状。

[0122] 氟化亚烷基的碳原子数没有特别限定,具体而言,是1～10。这是因为包含第三酰亚胺阴离子的电解质盐的溶解性以及电离性提高。

[0123] 氟化亚烷基的具体例子是全氟亚甲基(-CF_2-)以及全氟亚乙基(-C_2F_4-)等。

[0124] Y1～Y3各自只要是羰基、亚磺酰基以及磺酰基中的任一种即可,没有特别限定。即,Y1～Y3各自可以是彼此相同的基团,也可以是彼此不同的基团。当然,也可以是Y1～Y3中的任意2个是彼此相同的基团。

[0125] 如式(4)所示,第四酰亚胺阴离子是包含2个氮原子(N)、4个官能团(Z1～Z4)以及1个连接基团(R8)的链状阴离子(2价负离子)。

[0126] 关于R6以及R7中的每一个的详细情况与关于R1以及R2中的每一个的详细情况是同样的。

[0127] R8只要是亚烷基、亚苯基、氟化亚烷基以及氟化亚苯基中的任一种即可,没有特别限定。

[0128] 亚烷基可以是直链状,也可以是具有1根或2根以上的侧链的支链状。亚烷基的碳原子数没有特别限定,具体而言,是1～10。这是因为包含第四酰亚胺阴离子的电解质盐的溶解性以及电离性提高。亚烷基的具体例子是亚甲基(-CH_2-)、亚乙基(-C_2H_4-)以及亚丙基(-C_3H_6-)等。

[0129] 关于作为R8的氟化亚烷基的详细情况与关于作为R5的氟化亚烷基的详细情况是同样的。

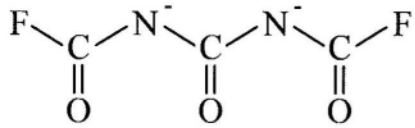
[0130] 氟化亚苯基是亚苯基中的1个或2个以上的氢基被氟基取代的基团。氟化亚苯基的具体例子是单氟亚苯基(-C_6H_3F-)等。

[0131] Z1～Z4各自只要是羰基、亚磺酰基以及磺酰基中的任一种即可,没有特别限定。即,Z1～Z4各自可以是彼此相同的基团,也可以是彼此不同的基团。当然,也可以是Z1～Z4中的任意2个是彼此相同的基团,也可以是Z1～Z4中的任意3个是彼此相同的基团。

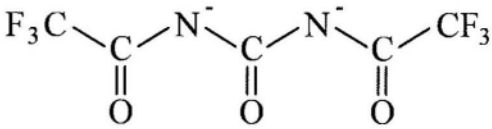
[0132] (阴离子的具体例子)

[0133] 第一酰亚胺阴离子的具体例子是分别由式(1-1)～式(1-30)表示的阴离子等。

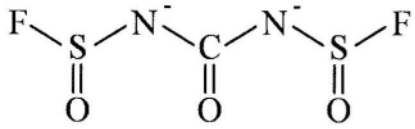
[0134]



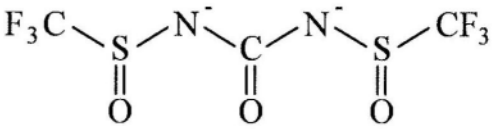
(1-1)



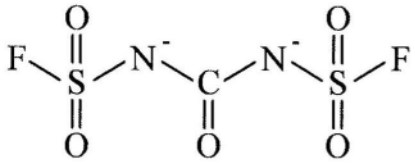
(1-2)



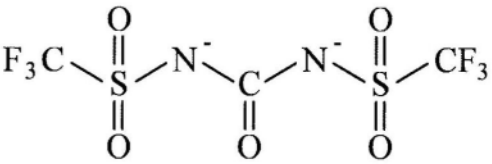
(1-3)



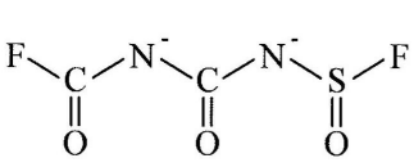
(1-4)



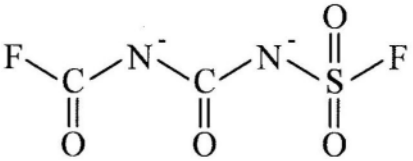
(1-5)



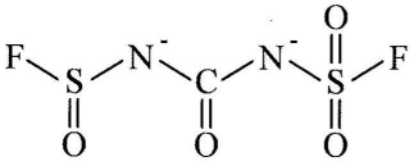
(1-6)



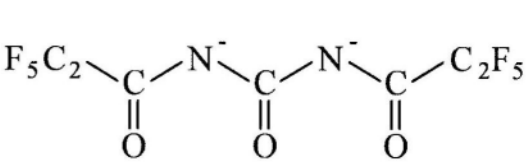
(1-7)



(1-8)

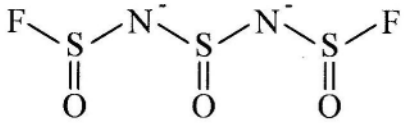


(1-9)

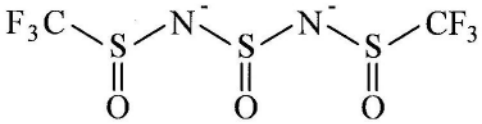


(1-10)

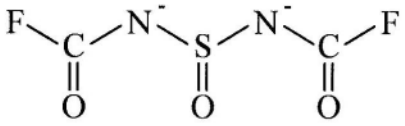
[0135]



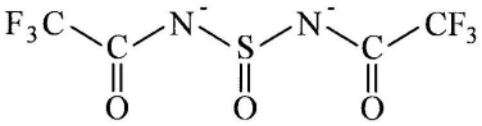
(1-11)



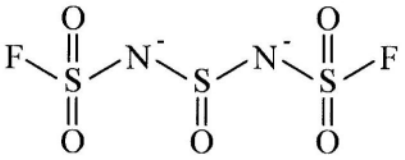
(1-12)



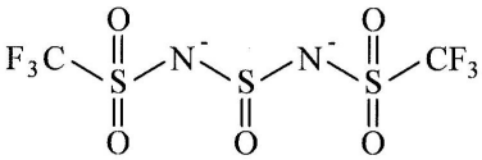
(1-13)



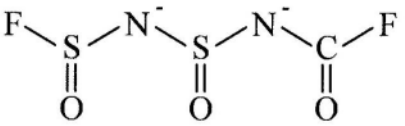
(1-14)



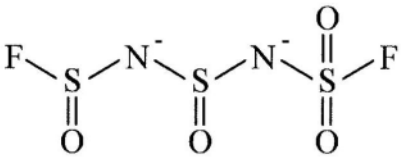
(1-15)



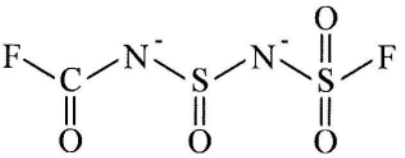
(1-16)



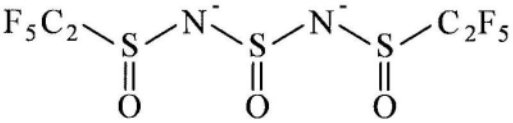
(1-17)



(1-18)

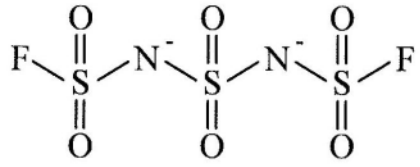


(1-19)

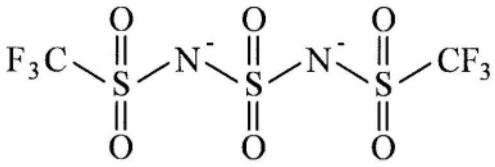


(1-20)

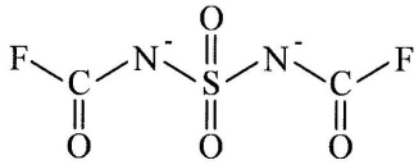
[0136]



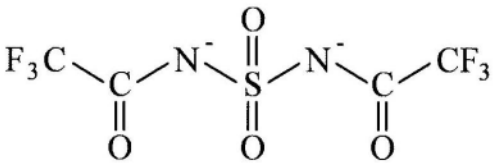
(1-21)



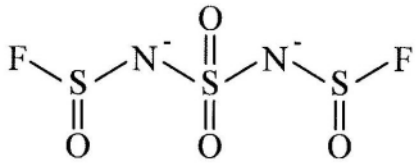
(1-22)



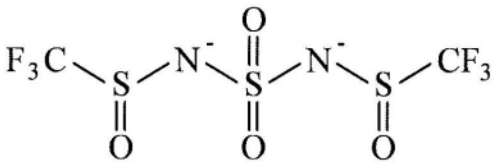
(1-23)



(1-24)

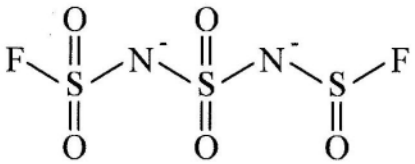


(1-25)

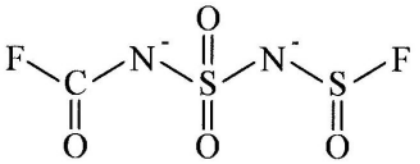


(1-26)

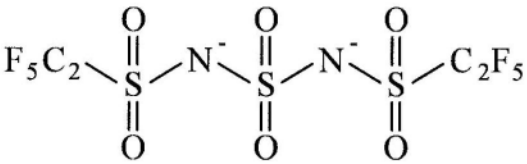
(1-27)



(1-28)



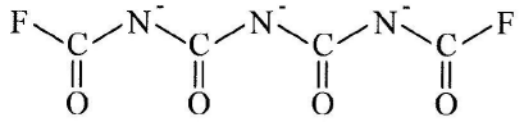
(1-29)



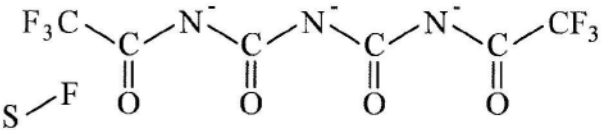
(1-30)

[0137] 第二酰亚胺阴离子的具体例子是分别由式(2-1)～式(2-22)表示的阴离子等。

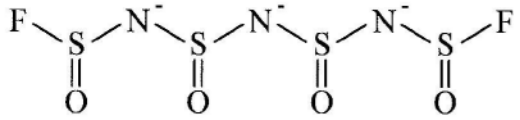
[0138]



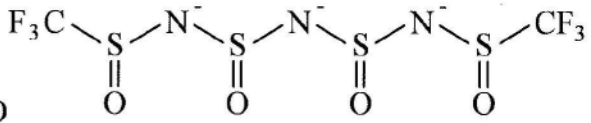
(2-1)



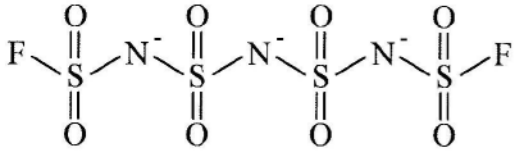
(2-2)



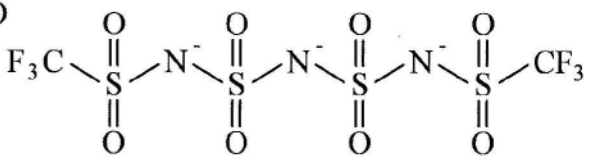
(2-3)



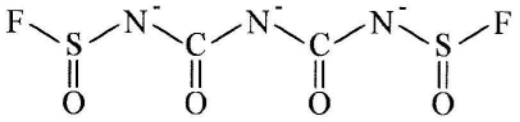
(2-4)



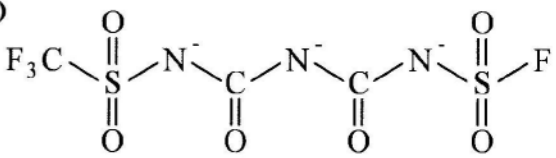
(2-5)



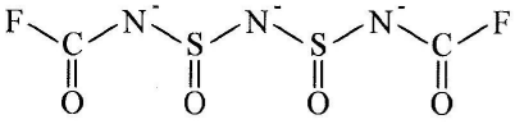
(2-6)



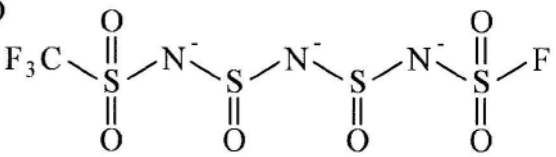
(2-7)



(2-8)

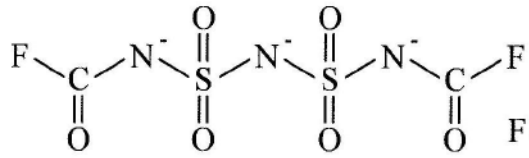


(2-9)

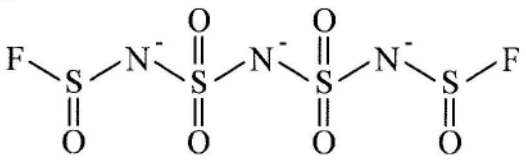


(2-10)

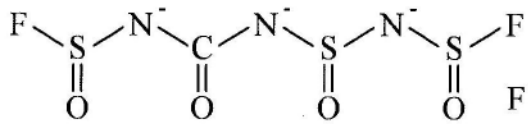
[0139]



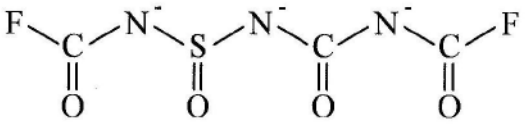
(2-11)



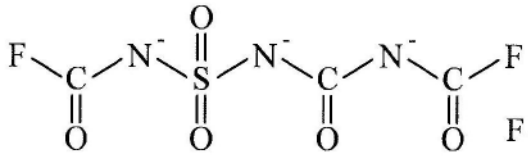
(2-12)



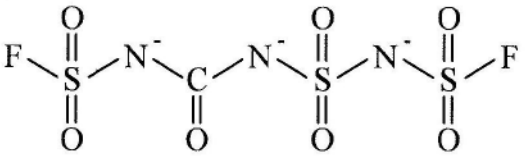
(2-13)



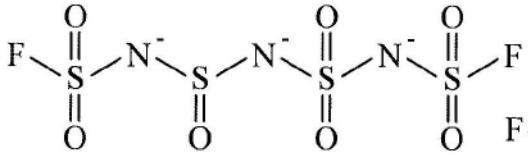
(2-14)



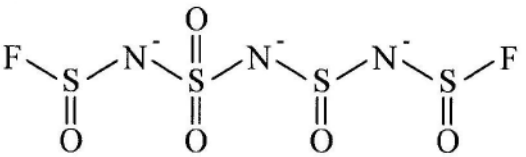
(2-15)



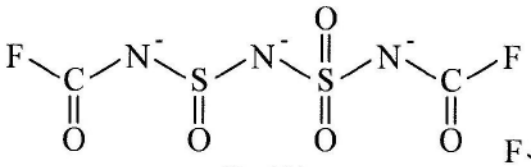
(2-16)



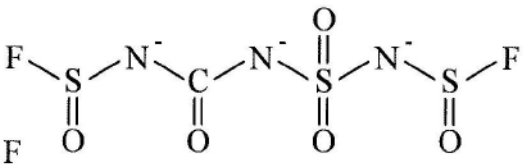
(2-17)



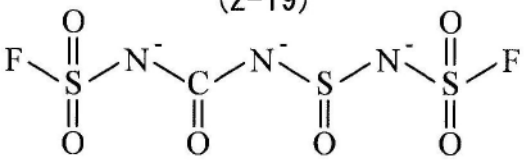
(2-18)



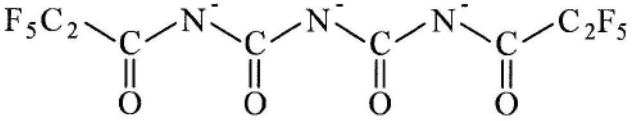
(2-19)



(2-20)

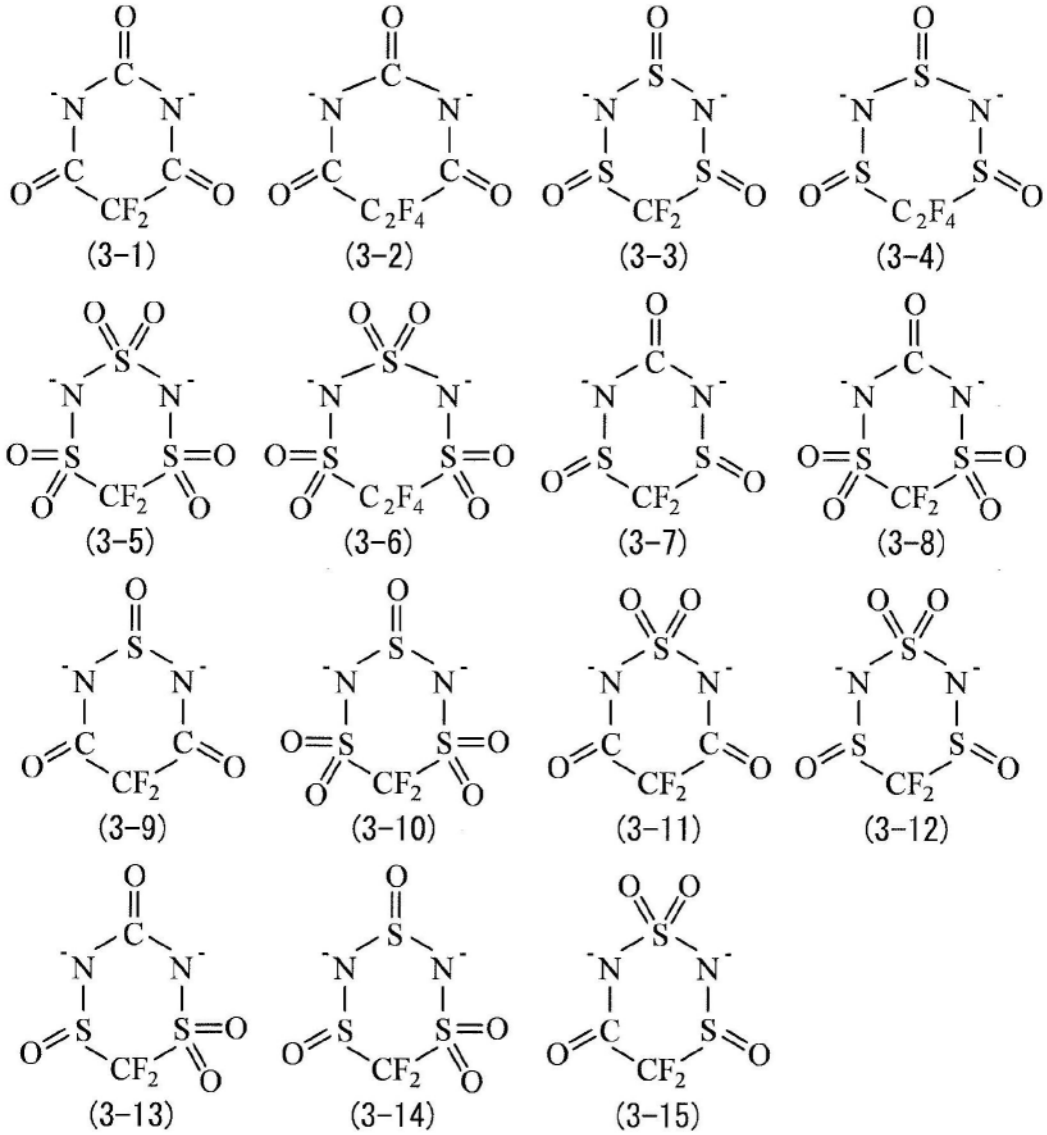


(2-21)

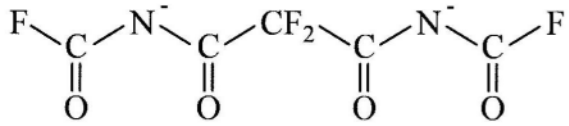


(2-22)

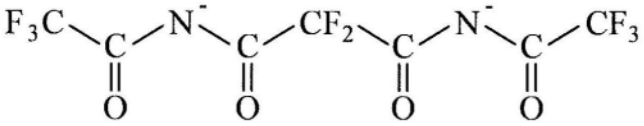
[0140] 第三酰亚胺阴离子的具体例子是分别由式(3-1)～式(3-15)表示的阴离子等。

[0141] 

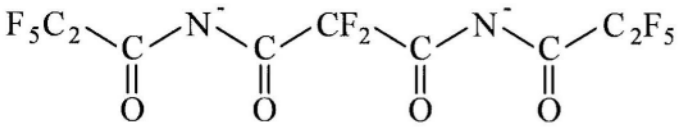
[0142] 第四酰亚胺阴离子的具体例子是分别由式(4-1)～式(4-65)表示的阴离子等。



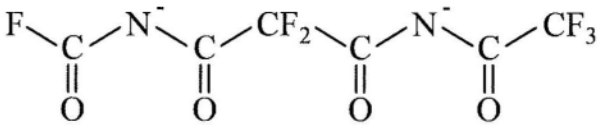
…(4-1)



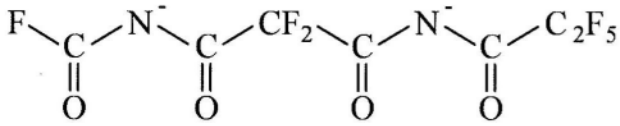
…(4-2)



…(4-3)

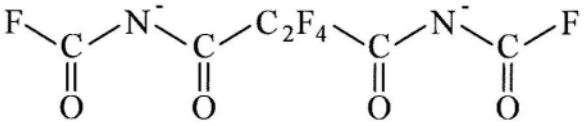


…(4-4)

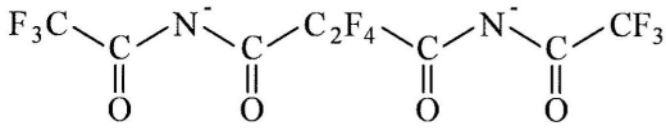


…(4-5)

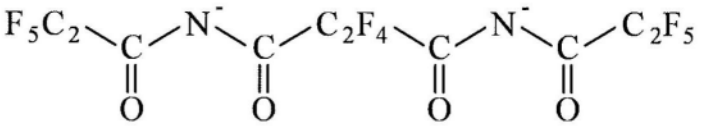
[0143]



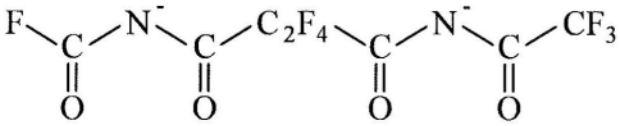
…(4-6)



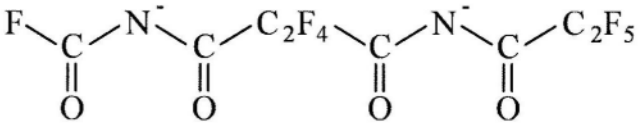
…(4-7)



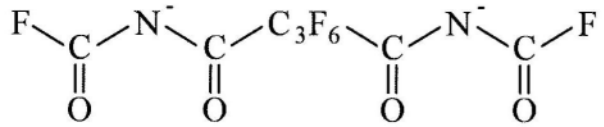
…(4-8)



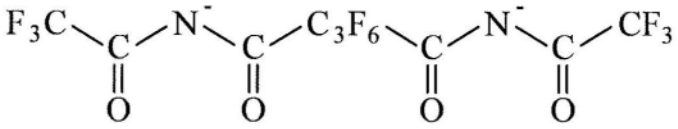
…(4-9)



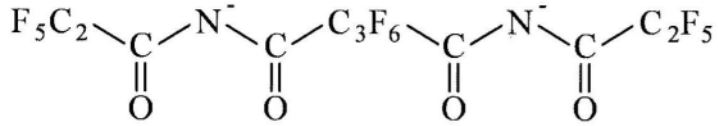
…(4-10)



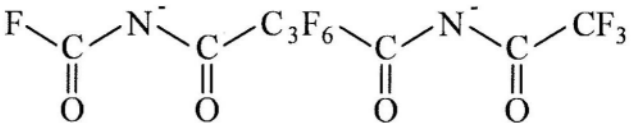
…(4-11)



…(4-12)

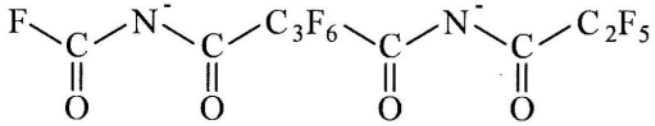


…(4-13)

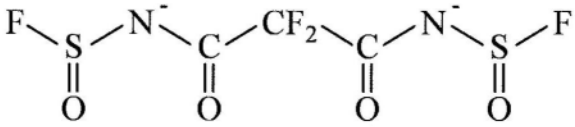


…(4-14)

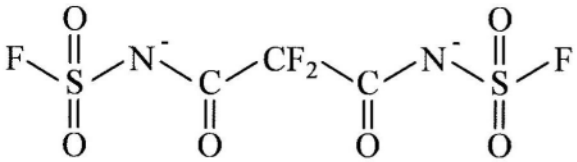
[0144]



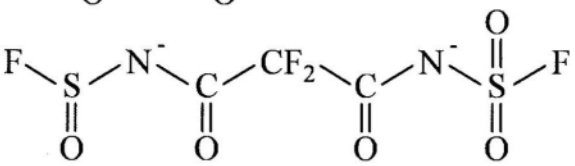
…(4-15)



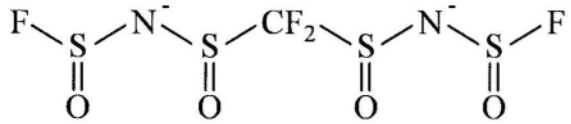
…(4-16)

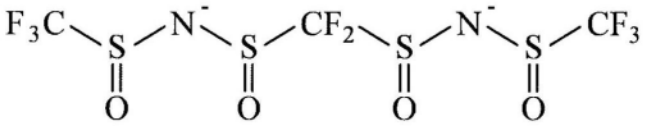


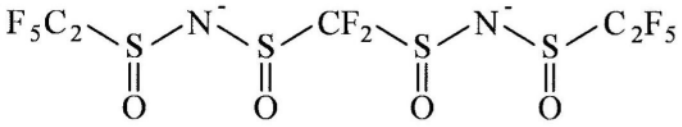
…(4-17)

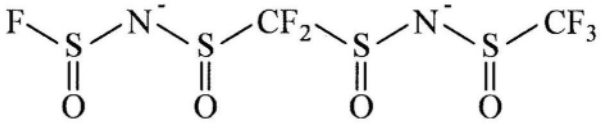


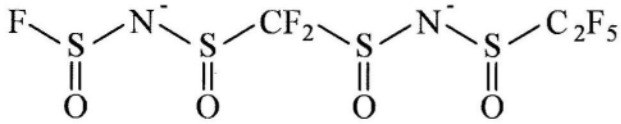
…(4-18)


… (4-19)

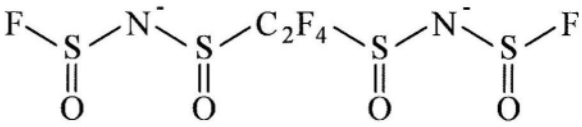

… (4-20)

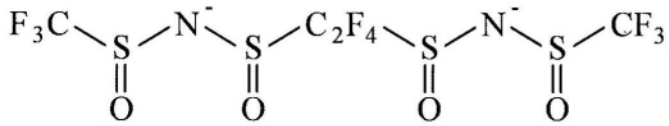

… (4-21)

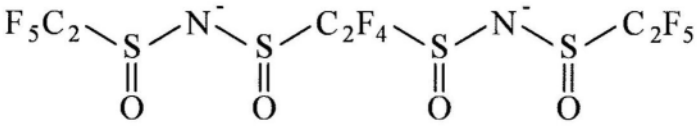

… (4-22)

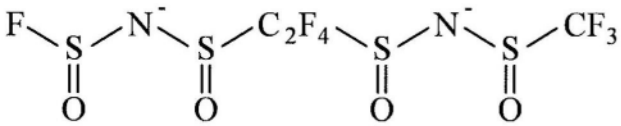

… (4-23)

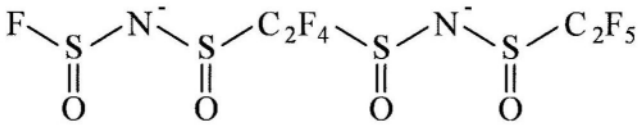
[0145]

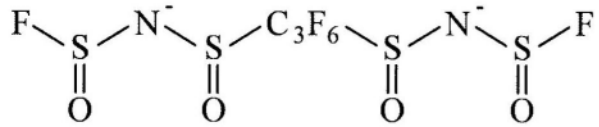

… (4-24)


… (4-25)

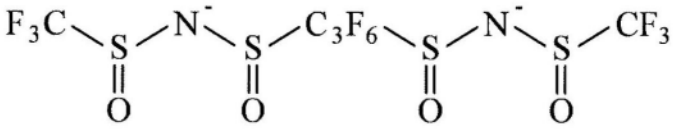

… (4-26)


… (4-27)

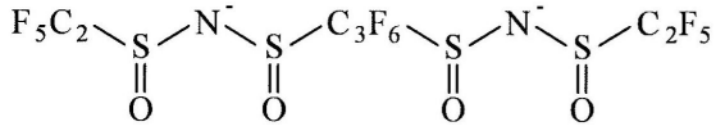

… (4-28)



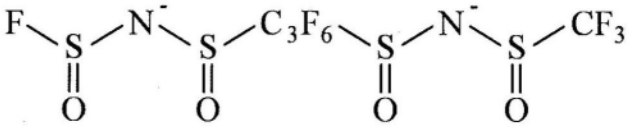
…(4-29)



…(4-30)

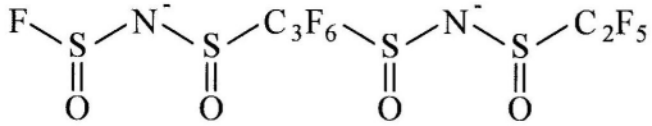


…(4-31)

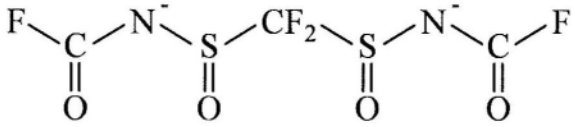


…(4-32)

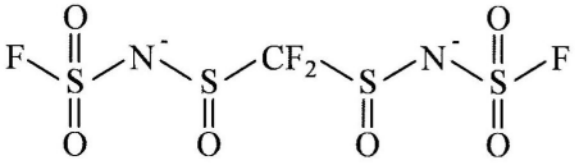
[0146]



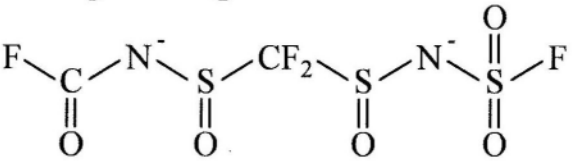
…(4-33)



…(4-34)

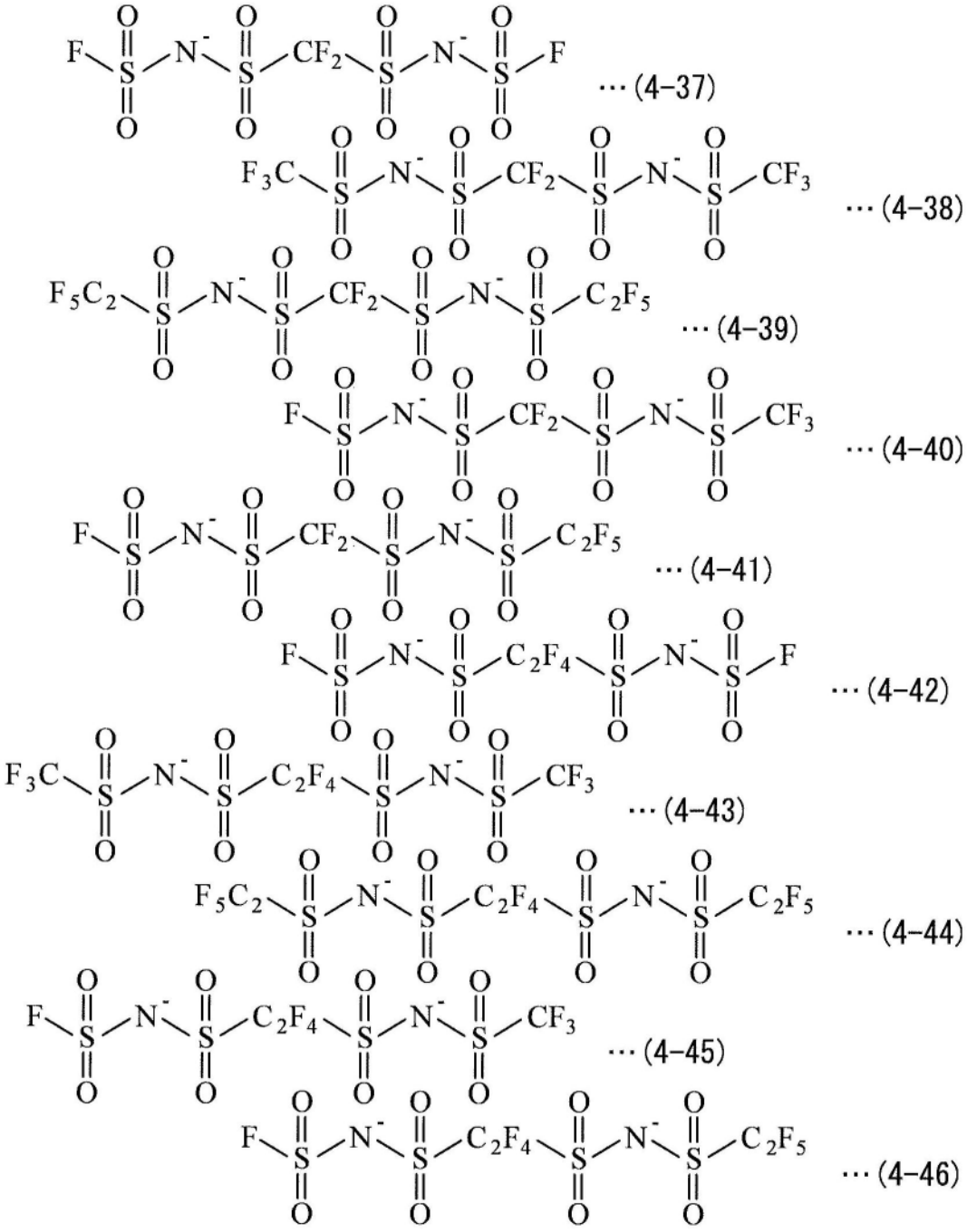


…(4-35)

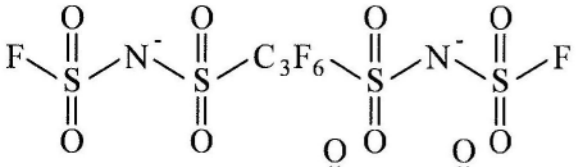


…(4-36)

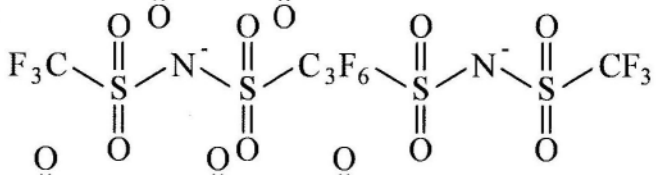
[0147]



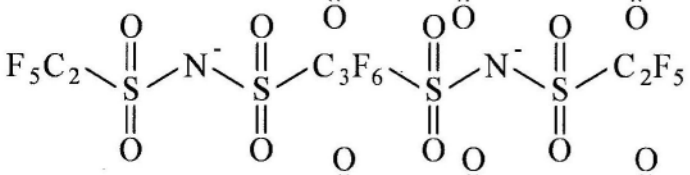
[0148]



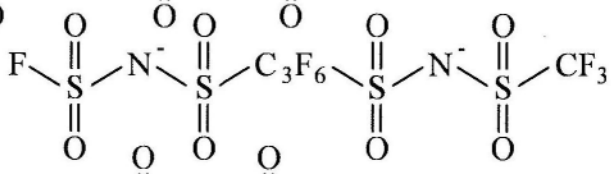
… (4-47)



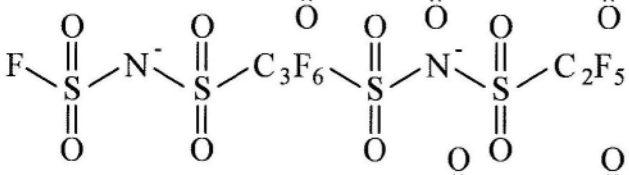
… (4-48)



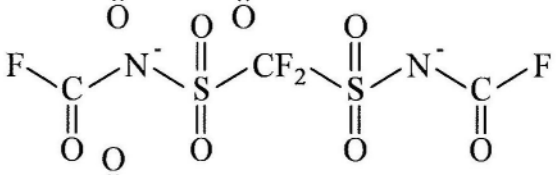
… (4-49)



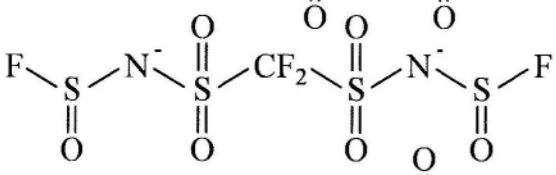
… (4-50)



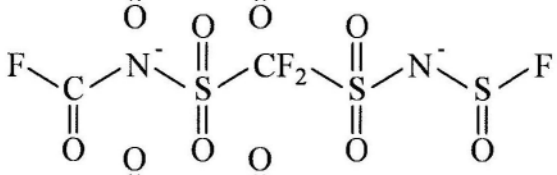
… (4-51)



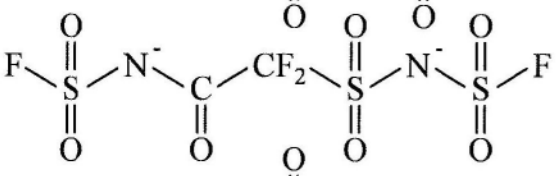
… (4-52)



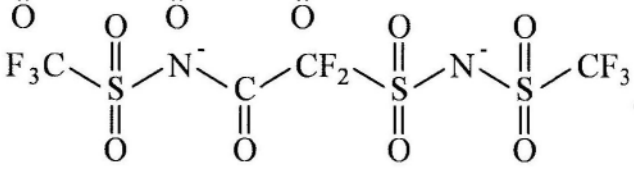
… (4-53)



… (4-54)

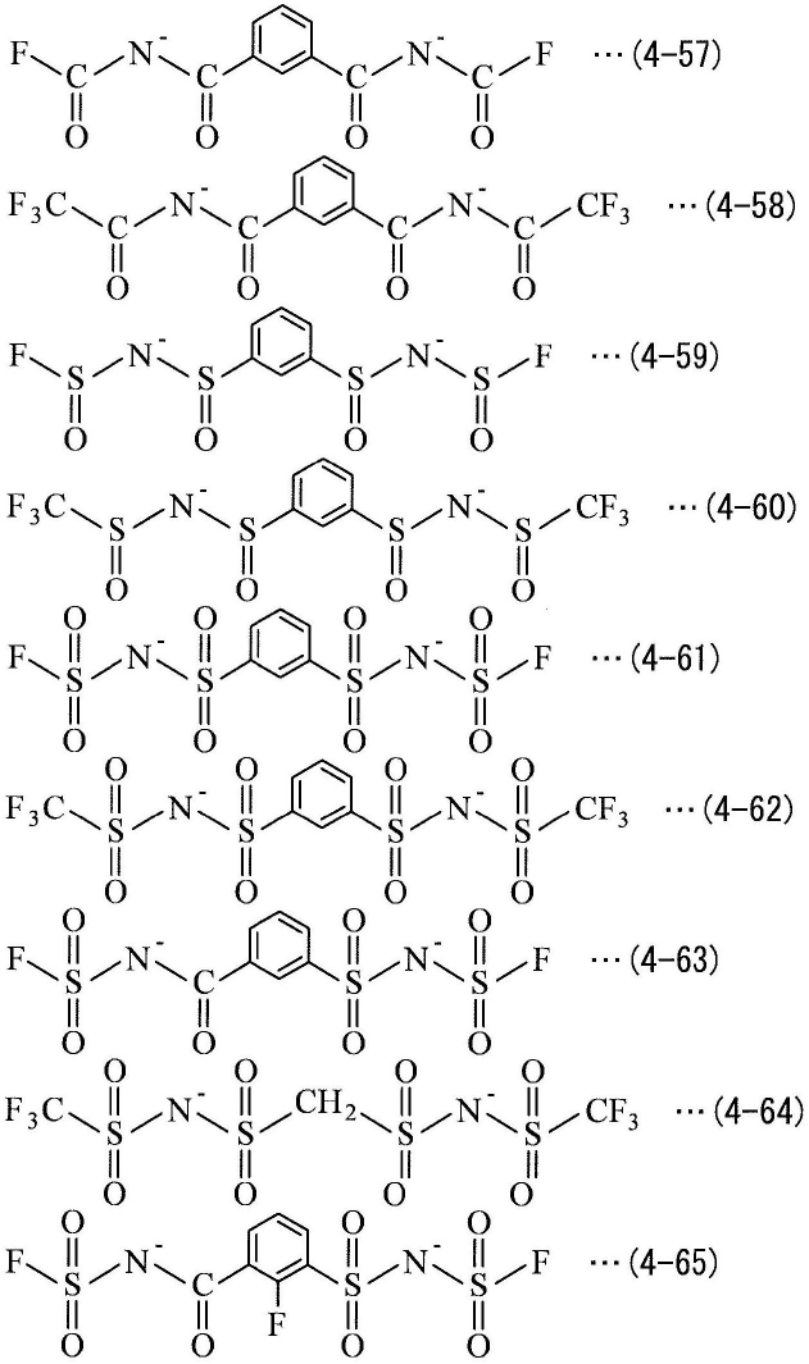


… (4-55)



… (4-56)

[0149]



[0150] (阳离子)

[0151] 阳离子的种类没有特别限定。具体而言,阳离子包含轻金属离子中的任意一种或两种以上。即,电解质盐包含轻金属离子作为阳离子。这是因为可以得到高电压。

[0152] 轻金属离子的种类没有特别限定,具体而言,是碱金属离子以及碱土类金属离子等。碱金属离子的具体例子是锂离子、钠离子以及钾离子等。碱土类金属离子的具体例子是铍离子、镁离子以及钙离子等。此外,轻金属离子也可以是铝离子等。

[0153] 其中,轻金属离子优选包含锂离子。这是因为可以得到足够高的电压。

[0154] (含量)

[0155] 电解液中的电解质盐的含量没有特别限定,能够任意设定。其中,电解质盐的含量优选为0.2mol/kg～2mol/kg。这是因为可以得到高离子传导性。在此说明的“电解质盐的含

量”是电解质盐相对于溶剂的含量。

[0156] 在确定电解质盐的含量的情况下,通过将二次电池解体,回收电解液之后,使用高频感应耦合等离子体(Inductively Coupled Plasma(ICP))发射光谱分析法来分析电解液。由此,分别确定了溶剂的重量以及电解质盐的重量,从而计算出该电解质盐的含量。

[0157] [溶剂]

[0158] 溶剂包含非水溶剂(有机溶剂)中的任意一种或两种以上,包含该非水溶剂的电解液是所谓的非水电解液。非水溶剂是酯类以及醚类等,更具体而言,是碳酸酯系化合物、羧酸酯系化合物以及内酯系化合物等。

[0159] 碳酸酯系化合物是环状碳酸酯以及链状碳酸酯等。环状碳酸酯的具体例子是碳酸亚乙酯以及碳酸亚丙酯等。链状碳酸酯的具体例子是碳酸二甲酯、碳酸二乙酯以及碳酸甲乙酯等。

[0160] 羧酸酯系化合物是链状羧酸酯等。链状羧酸酯的具体例子是乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、三甲基乙酸乙酯、丁酸甲酯以及丁酸乙酯等。

[0161] 内酯系化合物是内酯等。内酯的具体例子是γ-丁内酯以及γ-戊内酯等。

[0162] 需要说明的是,醚类也可以是1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃、1,3-二氧戊环以及1,4-二噁烷等。

[0163] [其他电解质盐]

[0164] 需要说明的是,电解液可以进一步包含其他电解质盐中的任意一种或两种以上。这是因为在正极21以及负极22各自的表面附近锂离子的移动速度进一步提高,并且在电解液的溶液中锂离子的移动速度也进一步提高。电解液中的其他电解质盐的含量没有特别限定,能够任意设定。

[0165] 其他电解质盐的种类没有特别限定,具体而言,是锂盐等轻金属盐。另外,上述的电解质盐不包括在在此说明的锂盐中。

[0166] 锂盐的具体例子是六氟磷酸锂($LiPF_6$)、四氟硼酸锂($LiBF_4$)、三氟甲烷磺酸锂($LiCF_3SO_3$)、双(氟磺酰基)酰亚胺锂($LiN(FSO_2)_2$)、双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂($LiN(CF_3SO_2)_2$)、三(三氟甲烷磺酰基)甲基化锂($LiC(CF_3SO_2)_3$)、双(草酸)硼酸锂($LiB(C_2O_4)_2$)、二氟草酸硼酸锂($LiBF_2(C_2O_4)$)、二氟二(草酸)硼酸锂($LiPF_2(C_2O_4)_2$)、四氟草酸磷酸锂($LiPF_4(C_2O_4)$)、单氟磷酸锂(Li_2PFO_3)以及二氟磷酸锂($LiPF_2O_2$)等。

[0167] 其中,其他电解质盐优选包含六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、双(氟磺酰基)酰亚胺锂、双(草酸)硼酸锂以及二氟磷酸锂中的任意一种或两种以上。这是因为在正极21以及负极22各自的表面附近锂离子的移动速度充分提高,并且在电解液的溶液中锂离子的移动速度也充分提高。

[0168] [添加剂]

[0169] 另外,电解液可以进一步包含添加剂中的任意一种或两种以上。这是因为,在二次电池的充放电时,在正极21以及负极22各自的表面上形成源自添加剂的覆膜,从而可以抑制该电解液的分解反应。需要说明的是,电解液中的添加剂的含量没有特别限定,因此能够任意设定。

[0170] 添加剂的种类没有特别限定,具体而言,是不饱和环状碳酸酯、氟化环状碳酸酯、磺酸酯、二羧酸酐、二磺酸酐、硫酸酯、腈化合物以及异氰酸酯化合物等。

[0171] (不饱和环状碳酸酯)

[0172] 不饱和环状碳酸酯是具有不饱和碳键(碳间双键)的环状碳酸酯。不饱和碳键的数量没有特别限定,可以仅为1个,也可以为2个以上。不饱和环状碳酸酯的具体例子是碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯基亚乙酯以及碳酸亚甲基亚乙酯等。

[0173] (氟化环状碳酸酯)

[0174] 氟化环状碳酸酯是含有氟作为构成元素的环状碳酸酯。即,氟化环状碳酸酯是环状碳酸酯中的1个或2个以上的氢基被氟基取代的化合物。氟化环状碳酸酯的具体例子是单氟碳酸亚乙酯以及二氟碳酸亚乙酯等。

[0175] (磺酸酯)

[0176] 磺酸酯是环状单磺酸酯、环状二磺酸酯、链状单磺酸酯以及链状二磺酸酯等。环状单磺酸酯的具体例子是1,3-丙烷磺内酯、1-丙烯-1,3-磺内酯、1,4-丁烷磺内酯、2,4-丁烷磺内酯以及甲磺酸炔丙酯等。环状二磺酸酯的具体例子是甲基二磺酸乙二醇脂(cyclodisone)等。

[0177] (二羧酸酐)

[0178] 二羧酸酐的具体例子是琥珀酸酐、戊二酸酐以及马来酸酐等。

[0179] (二磺酸酐)

[0180] 二磺酸酐的具体例子是乙烷二磺酸酐以及丙烷二磺酸酐等。

[0181] (硫酸酯)

[0182] 硫酸酯的具体例子是亚乙基硫酸盐(1,3,2-二氧硫杂环己烷2,2-二氧化物(1,3,2-dioxathiolane 2,2-dioxide))等。

[0183] (腈化合物)

[0184] 腈化合物是具有1个或2个以上的氰基(-CN)的化合物。腈化合物的具体例子是辛腈、苄腈、邻苯二甲腈、丁二腈、戊二腈、己二腈、癸二腈、1,3,6-己烷三腈、3,3'-氧基二丙腈、3-丁氧基丙腈、乙二醇双丙腈醚、1,2,2,3-四氰基丙烷、四氰基丙烷、富马腈、7,7,8,8-四氰基对苯二醌二甲烷、环戊烷腈(cyclopenthanecarbonitrile)、1,3,5-环己烷三腈以及1,3-双(二氰亚甲基)茚满(1,3-bis(dicyanomethylidene)indan)等。

[0185] (异氰酸酯化合物)

[0186] 异氰酸酯化合物是具有1个或2个以上的异氰酸酯基(-NCO)的化合物。异氰酸酯化合物的具体例子是六亚甲基二异氰酸酯等。

[0187] [正极引线以及负极引线]

[0188] 如图1所示,正极引线31是连接至正极21的正极集电体21A的正极端子,从外包装膜10的内部引出至外部。该正极引线31包含金属材料等导电性材料,该导电性材料的具体例子是铝等。正极引线31的形状没有特别限定,具体而言,正极引线31是薄板状以及网眼状等中的任一种。

[0189] 如图1所示,负极引线32是连接至负极22的负极集电体22A的负极端子,从外包装膜10的内部引出至外部。该负极引线32包含金属材料等导电性材料,该导电性材料的具体例子是铜等。在此,负极引线32的引出方向是与正极引线31的引出方向同样的方向。需要说明的是,关于负极引线32的形状的详细情况与关于正极引线31的形状的详细情况是同样的。

[0190] ＜1-2.动作＞

[0191] 当二次电池充电时,在电池元件20中,锂从正极21脱嵌,并且该锂经由电解液嵌入到负极22中。另一方面,当二次电池放电时,在电池元件20中,锂从负极22脱嵌,并且该锂经由电解液嵌入到正极21中。在充电时以及放电时,锂以离子状态被嵌入以及脱嵌。

[0192] ＜1-3.制造方法＞

[0193] 在制造二次电池的情况下,通过以下说明的一例的步骤分别制作正极21以及负极22,并且制备了电解液,然后使用该正极21以及负极22和电解液组装二次电池,并且进行该二次电池的稳定化处理。

[0194] [正极的制作]

[0195] 首先,将包含含锂化合物的正极活性物质、正极粘结剂、正极导电剂相互混合而成的混合物(正极合剂)加入到溶剂中,由此制备糊剂状的正极合剂浆料。如上所述,由于含锂化合物的制造上的理由,该正极活性物质包含该含锂化合物和碳酸锂以及氢氧化锂。需要说明的是,溶剂可以是水性溶剂,也可以是有机溶剂。

[0196] 接下来,将正极合剂浆料涂布在正极集电体21A的两面上,由此形成正极活性物质层21B。最后,使用辊压机等对正极活性物质层21B进行压缩成型。在该情况下,可以加热正极活性物质层21B,也可以重复多次压缩成型。由此,正极活性物质层21B形成在正极集电体21A的两面上,从而制成正极21。

[0197] [负极的制作]

[0198] 通过与上述的正极21的制作步骤同样的步骤形成负极22。具体而言,首先,将负极活性物质、负极粘结剂以及负极导电剂相互混合而成的混合物(负极合剂)加入到溶剂中,由此制备糊剂状的负极合剂浆料。关于溶剂的详细情况如上所述。接下来,将负极合剂浆料涂布在负极集电体22A的两面上,由此形成负极活性物质层22B。最后,将负极活性物质层22B压缩成型。由此,在负极集电体22A的两面上形成负极活性物质层22B,从而制成负极22。

[0199] [电解液的制备]

[0200] 将包含酰亚胺阴离子的电解质盐加入到溶剂中。在该情况下,可以进一步将其他电解质盐添加到溶剂中,也可以进一步将添加剂添加到溶剂中。由此,电解质盐等分散或溶解在溶剂中,从而制备电解液。

[0201] [二次电池的组装]

[0202] 首先,使用焊接法等接合法,使正极引线31连接至正极21的正极集电体21A,并且使用焊接法等接合法,使负极引线32连接至负极22的负极集电体22A。

[0203] 接下来,使正极21以及负极22隔着隔膜23相互层叠,然后使该正极21、负极22以及隔膜23卷绕,由此制作卷绕体(未图示)。该卷绕体除了正极21、负极22以及隔膜23均未浸渍有电解液以外,具有与电池元件20的结构同样的结构。接下来,使用压力机等按压卷绕体,由此将卷绕体成型为扁平形状。

[0204] 接下来,在将卷绕体收容在凹陷部10U的内部之后,折叠外包装膜10(熔接层/金属层/表面保护层),由此使该外包装膜10彼此相互对置。接下来,使用热熔接法等粘接法,使相互对置的熔接层中的两个边的外周缘部彼此相互粘接,由此将卷绕体收纳于袋状的外包装膜10的内部。

[0205] 最后,在将电解液注入到袋状的外包装膜10的内部之后,使用热熔接法等粘接法

使相互对置的熔接层中的剩余的一个边的外周缘部彼此相互粘接。在该情况下,将密封膜41插入到外包装膜10与正极引线31之间,并且将密封膜42插入到外包装膜10与负极引线32之间。

[0206] 由此,电解液浸渍到卷绕体中,从而制作出作为卷绕电极体的电池元件20。因此,电池元件20被封入袋状的外包装膜10的内部,从而组装成二次电池。

[0207] [二次电池的稳定化]

[0208] 使组装后的二次电池进行充放电。环境温度、充放电次数(循环数)以及充放电条件等各种条件能够任意地设定。由此,在正极21以及负极22各自的表面上形成覆膜,从而使二次电池的状态电化学稳定化。由此,完成了二次电池。

[0209] <1-4.作用以及效果>

[0210] 根据该二次电池,正极21的正极活性物质包含含锂化合物、碳酸锂以及氢氧化锂,该正极活性物质中的碳酸锂的含量为0.2重量%~0.7重量%,该正极活性物质中的氢氧化锂的含量为0.2重量%~0.7重量%,电解液的电解质盐包含酰亚胺阴离子。

[0211] 在该情况下,如上所述,在正极活性物质包含含锂化合物以及残留锂成分(碳酸锂以及氢氧化锂)的情况下,该正极活性物质的表面的元素分布被适当化。由此,可以在抑制由残留锂成分的存在引起的气体的产生的同时,在含锂化合物中锂离子变得容易被输入输出,并且在该含锂化合物的表面电解液变得难以被分解。

[0212] 而且,如上所述,在二次电池的充放电时,在正极21以及负极22中的每一个的表面上形成源自电解质盐的优质覆膜,从而可以该抑制电解液的分解反应。另外,在正极21以及负极22各自的表面附近锂离子的移动速度提高,并且在电解液的溶液中锂离子的移动速度也提高。

[0213] 因此,能够得到优异的电池特性。

[0214] 特别是,如果含锂化合物包含第一锂复合氧化物以及第二锂复合氧化物中的一方或双方,则可以得到高电压,因此能够得到更高的效果。

[0215] 另外,如果电解质盐包含轻金属离子作为阳离子,则可以得到高电压,因此能够得到更高的效果。在该情况下,如果轻金属离子包含锂离子,则可以得到更高的电压,因此能够得到更高的效果。

[0216] 另外,如果电解液中的电解质盐的含量为0.2mol/kg~2mol/kg,则可以得到高离子传导性,因此能够得到更高的效果。

[0217] 另外,如果电解液进一步包含不饱和环状碳酸酯、氟化环状碳酸酯、磺酸酯、二羧酸酐、二磺酸酐、硫酸酯、腈化合物以及异氰酸酯化合物中的任意一种或两种以上作为添加剂,则可以抑制该电解液的分解反应,因此能够得到更高的效果。

[0218] 另外,如果电解液进一步包含六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、双(氟磺酰基)酰亚胺锂、双(草酸)硼酸锂以及二氟磷酸锂中的任意一种或两种以上作为其他电解质盐,则锂离子的移动速度进一步提高,因此能够得到更高的效果。

[0219] 另外,如果二次电池是锂离子二次电池,则可以利用锂的嵌入脱嵌来稳定地得到充分的电池容量,因此能够得到更高的效果。

[0220] <2.变形例>

[0221] 如以下说明的那样,上述的二次电池的结构能够适当变更。另外,以下说明的一系

列的变形例也可以相互组合。

[0222] [变形例1]

[0223] 如上所述,电解液可以包含酰亚胺阴离子的电解质盐和其他电解质盐。

[0224] 其中,优选电解液包含六氟磷酸锂作为其他电解质盐,并且该电解液中的电解质盐的含量与该电解液中的其他电解质盐的含量的关系被适当化。

[0225] 具体而言,电解质盐包含阳离子以及酰亚胺阴离子。另外,六氟磷酸锂包含锂离子以及六氟磷酸根离子。

[0226] 在该情况下,电解液中的阳离子的含量C1与该电解液中的锂离子的含量C2之和T(mol/kg)为0.7mol/kg～2.2mol/kg。另外,该电解液中的六氟磷酸根离子的摩尔数M2相对于电解液中的酰亚胺阴离子的摩尔数M1的比例R(mol％)为13mol％～6000mol％。这是因为在正极21以及负极22各自的表面附近阳离子以及锂离子各自的移动速度充分提高,并且在电解液的溶液中阳离子以及锂离子各自的移动速度也充分提高。

[0227] 在此说明的“电解液中的阳离子的含量”是阳离子的电解质盐相对于溶剂的含量,并且“电解液中的锂离子的含量”是锂离子相对于溶剂的含量。需要说明的是,和T基于T＝C1+C2这一计算公式来计算,并且比例R基于R＝(M2/M1)×100这一计算公式来计算。

[0228] 在分别计算和T以及比例R的情况下,通过将二次电池解体,回收电解液之后,使用ICP发射光谱分析法分析电解液。由此,分别确定含量C1、C2以及摩尔数M1、M2,从而分别计算出和T以及比例R。

[0229] 在该情况下,由于电解液包含电解质盐,因此能够得到同样的效果。在该情况下,特别是,在并用电解质盐和其他电解质盐(六氟磷酸锂)的情况下,两者的总量(和T)被适当化,并且两者的混合比(比例R)也被适当化。由此,在正极21以及负极22的各自的表面附近阳离子以及锂离子各自的移动速度进一步提高,并且在电解液的溶液中阳离子以及锂离子各自的移动速度也进一步提高。因此,能够得到更高的效果。

[0230] [变形例2]

[0231] 使用了作为多孔质膜的隔膜23。然而,虽然在此没有具体图示,但也可以使用包含高分子化合物层的层叠型的隔膜。

[0232] 具体而言,层叠型的隔膜包含具有一对面的多孔质膜和设置在该多孔质膜的单面或两面上的高分子化合物层。这是因为隔膜对于正极21以及负极22中的每一个的密合性提高,从而可以抑制电池元件20的位置偏移(卷绕偏移)。由此,即使发生电解液的分解反应等副反应,也可以抑制二次电池的膨胀。高分子化合物层包含聚偏氟乙烯等高分子化合物。这是因为可以得到优异的物理强度以及优异的电化学稳定性。

[0233] 需要说明的是,多孔质膜以及高分子化合物层中的一方或双方可以包含多个绝缘性粒子。这是因为在二次电池发热时多个绝缘性粒子可以促进散热,因此该二次电池的安全性(耐热性)提高。绝缘性粒子包含无机材料以及树脂材料等绝缘性材料中的任意一种或两种以上。无机材料的具体例子是氧化铝、氮化铝、勃姆石、氧化硅、氧化钛、氧化镁以及氧化锆等。树脂材料的具体例子是丙烯酸树脂以及苯乙烯树脂等。

[0234] 在制作层叠型的隔膜的情况下,制备了包含高分子化合物以及溶剂等的前体溶液,然后将前体溶液涂布在多孔质膜的单面或两面上。在该情况下,根据需要,也可以在前体溶液中添加多个绝缘性粒子。

[0235] 即使在使用了该层叠型的隔膜的情况下,锂离子也能够在正极21与负极22之间移动,因此能够得到同样的效果。在该情况下,特别是,如上所述,由于二次电池的安全性提高,因此能够得到更高的效果。

[0236] [变形例3]

[0237] 使用了作为液状的电解质的电解液。然而,虽然在此没有具体图示,但也可以使用作为凝胶状的电解质的电解质层。

[0238] 在使用了电解质层的电池元件20中,正极21以及负极22隔着隔膜23以及电解质层相互层叠,并且该正极21、负极22、隔膜23以及电解质层卷绕。该电解质层介于正极21与隔膜23之间,并且介于负极22与隔膜23之间。

[0239] 具体而言,电解质层包含电解液以及高分子化合物,该电解液由高分子化合物保持。这是因为可以防止电解液的漏液。电解液的构成如上所述。高分子化合物包含聚偏氟乙烯等。在形成电解质层的情况下,在制备了包含电解液、高分子化合物以及溶剂等的前体溶液之后,将前体溶液涂布在正极21以及负极22中的每一个的单面或两面上。

[0240] 在使用了该电解质层的情况下,锂离子也能够经由电解质层在正极21与负极22之间移动,因此能够得到同样的效果。在该情况下,特别是,如上所述,由于可以防止电解液的漏液,因此能够得到更高的效果。

[0241] <3.二次电池的用途>

[0242] 二次电池的用途(应用例)没有特别限定。用作电源的二次电池可以是电子设备以及电动车辆等的主电源,也可以是辅助电源。主电源是优先使用的电源,与有无其他电源无关。辅助电源是代替主电源而使用的电源,或者从主电源切换的电源。

[0243] 二次电池的用途的具体例子如下。摄像机、数码静态相机、移动电话、笔记本电脑、立体声耳机、便携式收音机以及便携式信息终端等电子设备。备用电源以及存储卡等存储用装置。电钻以及电锯等电动工具。搭载在电子设备等中的电池包。起搏器以及助听器等医用电子设备。电动汽车(包括混合动力汽车。)等电动车辆。防备紧急情况等而预先蓄积电力的家用或产业用的电池系统等电力存储系统。在这些用途中,可以使用1个二次电池,也可以使用多个二次电池。

[0244] 电池包可以使用单电池,也可以使用电池组。电动车辆是使用二次电池作为驱动用电源来工作(行驶)的车辆,也可以是一并具备该二次电池以外的其他驱动源的混合动力汽车。在家用电力存储系统中,能够利用蓄积在作为电力存储源的二次电池中的电力来使用家用电气产品等。

[0245] 在此,关于二次电池的应用例的一例具体进行说明。以下说明的应用例的结构仅是一例,因此能够适当变更。

[0246] 图3示出了电池包的模块结构。在此说明的电池包是使用了1个二次电池的电池包(所谓的软包),搭载在以智能手机为代表的电子设备等中。

[0247] 如图3所示,该电池包具备电源51和电路基板52。该电路基板52与电源51连接,并且包含正极端子53、负极端子54以及温度检测端子55。

[0248] 电源51包含1个二次电池。在该二次电池中,正极引线连接至正极端子53,并且负极引线连接至负极端子54。该电源51能够经由正极端子53以及负极端子54与外部连接,因此能够进行充放电。电路基板52包括控制部56、开关57、PTC元件58、温度检测部59。另外,也

可以省略PTC元件58。

[0249] 控制部56包括中央运算处理装置(CPU)以及存储器等,控制电池包整体的动作。该控制部56根据需要进行电源51的使用状态的检测以及控制。

[0250] 需要说明的是,当电源51(二次电池)的电压达到过充电检测电压或过放电检测电压时,控制部56通过切断开关57,使充电电流不流过电源51的电流路径。过充电检测电压没有特别限定,具体而言为4.20V±0.05V,并且过放电检测电压没有特别限定,具体而言为2.40V±0.1V。

[0251] 开关57包括充电控制开关、放电控制开关、充电用二极管以及放电用二极管等,根据控制部56的指示来切换电源51与外部设备的连接的有无。该开关57包含使用了金属氧化物半导体的场效应晶体管(MOSFET)等,充放电电流基于开关57的导通电阻来检测。

[0252] 温度检测部59包括热敏电阻等温度检测元件,使用温度检测端子55测定电源51的温度,并且将该温度的测定结果输出到控制部56。由温度检测部59测定的温度的测定结果用于在异常发热时控制部56进行充放电控制的情况以及在计算剩余容量时控制部56进行修正处理的情况等。

[0253] 实施例

[0254] 关于本技术的实施例进行说明。

[0255] <实施例1~46以及比较例1~28>

[0256] 如以下说明的那样,制作了二次电池,然后评价了该二次电池的电池特性。

[0257] [二次电池的制作]

[0258] 通过以下的步骤,制作了图1以及图2所示的层压膜型的二次电池(锂离子二次电池)。

[0259] (正极的制作)

[0260] 首先,使91质量份的正极活性物质(含锂化合物)、3质量份的正极粘结剂(聚偏氟乙烯)和6质量份的正极导电剂(炭黑)相互混合,由此形成正极合剂。作为含锂化合物,使用了作为第一锂复合氧化物的$LiNi_{0.82}Co_{0.14}Al_{0.04}O_2$(LNCA)和作为第二锂复合氧化物的$LiMn_{0.30}Ni_{0.50}Co_{0.20}O_2$(LMNC)。含锂化合物的平均粒径(中位直径D50(μm))如表1~表6所示。

[0261] 需要说明的是,通过上述的步骤,调查了正极活性物质中的残留锂成分的含量(重量%),碳酸锂(Li_2CO_3)的含量以及氢氧化锂(LiOH)的含量如表1~表6所示。

[0262] 接下来,将正极合剂加入到溶剂(作为有机溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮)中,然后搅拌该有机溶剂,由此制备了糊剂状的正极合剂浆料。接下来,使用涂布装置将正极合剂浆料涂布在正极集电体21A(厚度=12μm的带状铝箔)的两面上,然后使该正极合剂浆料干燥,由此形成了正极活性物质层21B。最后,使用辊压机对正极活性物质层21B进行了压缩成型。由此,制成正极21。

[0263] (负极的制作)

[0264] 首先,使93质量份的负极活性物质(作为碳材料的人造石墨)和7质量份的负极粘结剂(聚偏氟乙烯)相互混合,由此形成负极合剂。接下来,将负极合剂加入到溶剂(作为有机溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮)中,然后搅拌该有机溶剂,由此制备了糊剂状的负极合剂浆料。接下来,使用涂布装置将负极合剂浆料涂布在负极集电体22A(厚度=15μm的带状铜箔)的两面上,然后使该负极合剂浆料干燥,由此形成了负极活性物质层22B。最后,使用辊压机

对负极活性物质层22B进行了压缩成型。由此,制成负极22。

[0265] (电解液的制备)

[0266] 首先,将电解质盐添加到溶剂中,然后搅拌了该溶剂。

[0267] 作为溶剂,使用了作为环状碳酸酯的碳酸亚乙酯和作为内酯的γ-丁内酯。在该情况下,溶剂的混合比(重量比)为碳酸亚乙酯:γ-丁内酯=30:70。

[0268] 作为电解质盐的阳离子,使用了锂离子(Li^+)。作为电解质盐的阴离子,使用了式(1-5)、式(1-6)、式(1-21)以及式(1-22)分别所示的第一酰亚胺阴离子、式(2-5)所示的第二酰亚胺阴离子、式(3-5)所示的第三酰亚胺阴离子和式(4-37)所示的第四酰亚胺阴离子。电解质盐的含量(mol/kg)如表1~表6所示。

[0269] 由此,制备了包含电解质盐的电解液。该电解质盐是包含酰亚胺阴离子作为阴离子的锂盐。

[0270] 需要说明的是,为了进行比较,除了使用了六氟磷酸根离子(PF_6^-)作为阴离子以外,通过同样的步骤制备了电解液。

[0271] (二次电池的组装)

[0272] 首先,将正极引线31(铝箔)焊接至正极21的正极集电体21A,并且将负极引线32(铜箔)焊接至负极22的负极集电体22A。

[0273] 接下来,使正极21以及负极22隔着隔膜23(厚度=15μm的微孔聚乙烯膜)相互层叠,然后使该正极21、负极22以及隔膜23卷绕,由此制作了卷绕体。接下来,使用压力机对卷绕体进行冲压,由此成型为扁平形状的卷绕体。

[0274] 接下来,以夹持收容在凹陷部10U中的卷绕体的方式折叠外包装膜10(熔接层/金属层/表面保护层),然后使该熔接层中的两个边的外周缘部彼此相互热熔接,由此将卷绕体收纳在袋状的外包装膜10的内部。作为外包装膜10,使用了从内侧依次层叠有熔接层(厚度=30μm的聚丙烯膜)、金属层(厚度=40μm的铝箔)、表面保护层(厚度=25μm的尼龙膜)的铝层压膜。

[0275] 最后,在袋状的外包装膜10的内部注入电解液之后,在减压环境中使熔接层中的剩余的一个边的外周缘部彼此相互热熔接。在该情况下,将密封膜41(厚度=5μm的聚丙烯膜)插入到外包装膜10与正极引线31之间,并且将密封膜42(厚度=5μm的聚丙烯膜)插入到外包装膜10与负极引线32之间。由此,电解液浸渍在卷绕体中,从而制作出电池元件20。

[0276] 由此,电池元件被封入外包装膜10的内部,从而组装成二次电池。

[0277] (二次电池的稳定化)

[0278] 在常温环境中(温度=23℃)使二次电池充放电1个循环。在充电时,以0.1C的电流进行恒流充电直至电压达到4.2V,然后以该4.2V的电压进行恒压充电直至电流达到0.05C。在放电时,以0.1C的电流进行恒流放电直至电压达到2.5V。0.1C是指将电池容量(理论容量)在10小时内完全放电的电流值,并且0.05C是指将电池容量在20小时内完全放电的电流值。

[0279] 由此,由于在正极21以及负极22各自的表面上形成了覆膜,因此二次电池的状态电化学稳定化。从而,完成了层压膜型的二次电池。

[0280] [电池特性的评价]

[0281] 评价了电池特性,得到了表1~表6所示的结果。在此,评价了高温循环特性、高温

保存特性以及低温负荷特性。

[0282] (高温循环特性)

[0283] 首先,通过在高温环境中(温度=60℃)使二次电池充放电,测定了放电容量(第1个循环的放电容量)。充放电条件与上述的二次电池稳定化时的充放电条件是同样的。

[0284] 接下来,在相同环境中,使二次电池反复进行充放电直至循环总数达到100个循环,由此测定了放电容量(第100个循环的放电容量)。充放电条件与上述的二次电池稳定化时的充放电条件是同样的。

[0285] 最后,基于循环维持率(%)=(第100个循环的放电容量/第1个循环的放电容量)×100这一计算公式,计算出作为用于评价高温循环特性的指标的循环维持率。

[0286] (高温保存特性)

[0287] 首先,在常温环境中(温度=23℃)使二次电池充放电1个循环,由此测定了放电容量(保存前的放电容量)。充放电条件与上述的二次电池稳定化时的充放电条件是同样的。

[0288] 接下来,在相同环境中使二次电池进行充电,由此在高温环境中(温度=80℃)保存充电状态的二次电池(保存时间=10天),然后在常温环境中使二次电池进行放电,由此测定了放电容量(保存后的放电容量)。充放电条件与上述的二次电池稳定化时的充放电条件是同样的。

[0289] 最后,基于保存维持率(%)=(保存后的放电容量/保存前的放电容量)×100这一计算公式,计算出作为用于评价高温保存特性的指标的保存维持率。

[0290] (低温负载特性)

[0291] 首先,在常温环境中(温度=23℃)使二次电池充放电1个循环,由此测定了放电容量(第1个循环的放电容量)。充放电条件与上述的二次电池稳定化时的充放电条件是同样的。

[0292] 接下来,在低温环境中(温度=-10℃)使二次电池反复进行充放电直至循环总数达到100个循环,由此测定了放电容量(第100个循环的放电容量)。充放电条件除了将放电时的电流变更为1C以外,与上述的二次电池的稳定化时的充放电条件是同样的。1C是指将电池容量在1小时内完全放电的电流值。

[0293] 最后,基于负荷维持率(%)=(第100个循环的放电容量/第1个循环的放电容量)×100这一计算公式,计算出作为用于评价低温负荷特性的指标的负荷维持率。

[0294] [表1]

[0295]

	正极活性物质					电解质盐			循环维持率（%）	保存维持率（%）	负荷维持率（%）
	含锂化合物		Li_2CO_3	LiOH		阳离子	阴离子	含量（mol/kg）			
	种类	D50（μm）	含量（重量%）	含量（重量%）							
实施例 1	LNCA	12	0.2	0.2		Li^+	式（1-21）	0.2	43	60	21
实施例 2	LNCA	12	0.2	0.2		Li^+	式（1-21）	0.5	70	65	39
实施例 3	LNCA	12	0.2	0.2		Li^+	式（1-21）	1	87	87	56
实施例 4	LNCA	12	0.2	0.2		Li^+	式（1-21）	2	86	86	63
实施例 5	LNCA	12	0.2	0.3		Li^+	式（1-21）	1	89	86	58
实施例 6	LNCA	12	0.2	0.5		Li^+	式（1-21）	1	90	83	60
实施例 7	LNCA	12	0.2	0.7		Li^+	式（1-21）	1	91	79	62
实施例 8	LNCA	12	0.3	0.2		Li^+	式（1-21）	1	90	83	58
实施例 9	LNCA	12	0.5	0.2		Li^+	式（1-21）	1	92	80	62
实施例 10	LNCA	12	0.7	0.2		Li^+	式（1-21）	1	95	80	64
实施例 11	LNCA	12	0.5	0.5		Li^+	式（1-21）	1	90	79	62
实施例 12	LNCA	12	0.7	0.7		Li^+	式（1-21）	1	91	77	64
实施例 13	LNCA	8	0.2	0.2		Li^+	式（1-21）	1	89	77	68
实施例 14	LNCA	14	0.2	0.2		Li^+	式（1-21）	1	90	79	52
实施例 15	LNCA	16	0.2	0.2		Li^+	式（1-21）	1	92	85	50

[0296] [表2]

[0297]

	正极活性物质				电解质盐			循环维持率（%）	保存维持率（%）	负荷维持率（%）
	含锂化合物		Li_2CO_3	LiOH	阳离子	阴离子	含量（mol/kg）			
	种类	D50（μm）	含量（重量%）	含量（重量%）						
实施例 16	LNCA	20	0.2	0.2	Li^+	式（1-21）	1	92	85	47
实施例 17	LNCA	23	0.2	0.2	Li^+	式（1-21）	1	92	88	42
实施例 18	LNCA	12	0.2	0.2	Li^+	式（1-5）	1	81	81	45
实施例 19	LNCA	12	0.2	0.2	Li^+	式（1-6）	1	83	82	45
实施例 20	LNCA	12	0.2	0.2	Li^+	式（1-22）	1	87	85	49
实施例 21	LNCA	12	0.2	0.2	Li^+	式（2-5）	1	79	79	45
实施例 22	LNCA	12	0.2	0.2	Li^+	式（3-5）	1	74	79	43
实施例 23	LNCA	12	0.2	0.2	Li^+	式（4-37）	1	51	74	39

[0298] [表3]

[0299]

	正极活性物质					电解质盐			循环维持率（%）	保存维持率（%）	负荷维持率（%）
	含锂化合物		Li_2CO_3	LiOH		阳离子	阴离子	含量（mol/kg）			
	种类	D50（μm）	含量（重量%）	含量（重量%）							
比较例 1	LNCA	12	0.2	0.2		Li^+	PF_6^-	1	33	59	36
比较例 2	LNCA	12	0.2	0.3		Li^+	PF_6^-	1	35	58	68
比较例 3	LNCA	12	0.2	0.5		Li^+	PF_6^-	1	40	55	40
比较例 4	LNCA	12	0.2	0.7		Li^+	PF_6^-	1	43	45	42
比较例 5	LNCA	12	0.3	0.2		Li^+	PF_6^-	1	38	55	38
比较例 6	LNCA	12	0.5	0.2		Li^+	PF_6^-	1	42	50	42
比较例 7	LNCA	12	0.7	0.2		Li^+	PF_6^-	1	45	48	44
比较例 8	LNCA	12	0.5	0.5		Li^+	PF_6^-	1	42	40	42
比较例 9	LNCA	12	0.7	0.7		Li^+	PF_6^-	1	45	35	44
比较例 10	LNCA	8	0.2	0.2		Li^+	PF_6^-	1	35	35	48
比较例 11	LNCA	14	0.2	0.2		Li^+	PF_6^-	1	42	40	32
比较例 12	LNCA	16	0.2	0.2		Li^+	PF_6^-	1	45	52	30
比较例 13	LNCA	20	0.2	0.2		Li^+	PF_6^-	1	48	55	25
比较例 14	LNCA	23	0.2	0.2		Li^+	PF_6^-	1	50	60	20

[0300] [表4]

[0301]

	正极活性物质					电解质盐			循环维持率（%）	保存维持率（%）	负荷维持率（%）
	含锂化合物		Li_2CO_3	LiOH		阳离子	阴离子	含量（mol/kg）			
	种类	D50（μm）	含量（重量%）	含量（重量%）							
实施例 24	LMNC	12	0.2	0.2		Li^+	式（1-21）	0.2	47	71	10
实施例 25	LMNC	12	0.2	0.2		Li^+	式（1-21）	0.5	74	76	28
实施例 26	LMNC	12	0.2	0.2		Li^+	式（1-21）	1	91	90	45
实施例 27	LMNC	12	0.2	0.2		Li^+	式（1-21）	2	90	90	52
实施例 28	LMNC	12	0.2	0.3		Li^+	式（1-21）	1	92	88	48
实施例 29	LMNC	12	0.2	0.5		Li^+	式（1-21）	1	93	87	50
实施例 30	LMNC	12	0.2	0.7		Li^+	式（1-21）	1	96	87	52
实施例 31	LMNC	12	0.3	0.2		Li^+	式（1-21）	1	95	90	48
实施例 32	LMNC	12	0.5	0.2		Li^+	式（1-21）	1	96	90	52
实施例 33	LMNC	12	0.7	0.2		Li^+	式（1-21）	1	95	90	54
实施例 34	LMNC	12	0.5	0.5		Li^+	式（1-21）	1	94	89	52
实施例 35	LMNC	12	0.7	0.7		Li^+	式（1-21）	1	95	87	54
实施例 36	LMNC	8	0.2	0.2		Li^+	式（1-21）	1	93	87	58
实施例 37	LMNC	14	0.2	0.2		Li^+	式（1-21）	1	93	89	42
实施例 38	LMNC	16	0.2	0.2		Li^+	式（1-21）	1	93	90	40

[0302] [表5]

[0303]

	正极活性物质				电解质盐			循环维持率（%）	保存维持率（%）	负荷维持率（%）
	含锂化合物		Li_2CO_3	LiOH	阳离子	阴离子	含量（mol/kg）			
	种类	D50（μm）	含量（重量%）	含量（重量%）						
实施例 39	LMNC	20	0.2	0.2	Li^+	式（1-21）	1	92	90	37
实施例 40	LMNC	23	0.2	0.2	Li^+	式（1-21）	1	97	90	32
实施例 41	LMNC	12	0.2	0.2	Li^+	式（1-5）	1	85	92	34
实施例 42	LMNC	12	0.2	0.2	Li^+	式（1-6）	1	87	93	34
实施例 43	LMNC	12	0.2	0.2	Li^+	式（1-22）	1	91	96	38
实施例 44	LMNC	12	0.2	0.2	Li^+	式（2-5）	1	83	90	34
实施例 45	LMNC	12	0.2	0.2	Li^+	式（3-5）	1	78	90	32
实施例 46	LMNC	12	0.2	0.2	Li^+	式（4-37）	1	55	85	28

[0304] [表6]

[0305]

	正极活性物质					电解质盐			循环维持率（%）	保存维持率（%）	负荷维持率（%）
	含锂化合物		Li_2CO_3	LiOH		阳离子	阴离子	含量（mol/kg）			
	种类	D50（μm）	含量（重量%）	含量（重量%）							
比较例 15	LMNC	12	0.2	0.2		Li^+	PF_6^-	1	42	70	25
比较例 16	LMNC	12	0.2	0.3		Li^+	PF_6^-	1	45	68	28
比较例 17	LMNC	12	0.2	0.5		Li^+	PF_6^-	1	50	65	30
比较例 18	LMNC	12	0.2	0.7		Li^+	PF_6^-	1	53	55	32
比较例 19	LMNC	12	0.3	0.2		Li^+	PF_6^-	1	48	65	28
比较例 20	LMNC	12	0.5	0.2		Li^+	PF_6^-	1	52	60	32
比较例 21	LMNC	12	0.7	0.2		Li^+	PF_6^-	1	55	58	34
比较例 22	LMNC	12	0.5	0.5		Li^+	PF_6^-	1	52	50	32
比较例 23	LMNC	12	0.7	0.7		Li^+	PF_6^-	1	55	45	34
比较例 24	LMNC	8	0.2	0.2		Li^+	PF_6^-	1	45	45	38
比较例 25	LMNC	14	0.2	0.2		Li^+	PF_6^-	1	52	50	22
比较例 26	LMNC	16	0.2	0.2		Li^+	PF_6^-	1	55	62	20
比较例 27	LMNC	20	0.2	0.2		Li^+	PF_6^-	1	58	65	15
比较例 28	LMNC	23	0.2	0.2		Li^+	PF_6^-	1	60	70	10

[0306] [考察]

[0307] 如表1～表6所示,循环维持率、保存维持率以及负荷维持率分别根据正极21的结构以及电解液的构成而大幅变动。

[0308] 具体而言,在使用了第一锂复合氧化物作为含锂化合物的二次电池(表1～表3)

中,得到了以下说明的倾向。

[0309] 即使碳酸锂的含量为0.2重量%～0.7重量%,并且氢氧化锂的含量为0.2重量%～0.7重量%,在电解质盐不包含酰亚胺阴离子的情况下(比较例1～14),循环维持率、保存维持率以及负荷维持率均减少。

[0310] 与此相对,在碳酸锂的含量为0.2重量%～0.7重量%,并且氢氧化锂的含量为0.2重量%～0.7重量%,电解质盐包含酰亚胺阴离子的情况下(实施例1～23),循环维持率、保存维持率以及负荷维持率均增加。

[0311] 另外,在使用了第二锂复合氧化物作为含锂化合物的二次电池(表4～表6)中,也得到了同样的倾向。

[0312] 即使碳酸锂的含量为0.2重量%～0.7重量%,并且氢氧化锂的含量为0.2重量%～0.7重量%,在电解质盐不包含酰亚胺阴离子的情况下(比较例15～28),循环维持率、保存维持率以及负荷维持率均减少。

[0313] 与此相对,在碳酸锂的含量为0.2重量%～0.7重量%,并且氢氧化锂的含量为0.2重量%～0.7重量%,电解质盐包含酰亚胺阴离子的情况下(实施例24～46),循环维持率、保存维持率以及负荷维持率均增加。

[0314] 特别是,在电解质盐包含酰亚胺阴离子的情况下(实施例1～46),也得到了以下说明的倾向。第一,当电解质盐包含轻金属离子(锂离子)作为阳离子时,循环维持率、保存维持率以及负荷维持率分别变得足够高。第二,当电解质盐的含量相对于溶剂为0.2mol/kg～2mol/kg时,循环维持率、保存维持率以及负荷维持率分别变得足够高。

[0315] <实施例47～64>

[0316] 除了如表7以及表8所示使电解液含有添加剂以及其他电解质盐中的任一种以外,通过与实施例3同样的步骤制作了二次电池,然后评价了电池特性。在该情况下,将添加剂以及其他电解质盐中的任一种添加到含有电解质盐的溶剂中,然后搅拌了该溶剂。

[0317] 关于添加剂的详细情况如下所述。作为不饱和环状碳酸酯,使用了碳酸亚乙烯酯(VC)、碳酸乙烯基亚乙酯(VEC)以及碳酸亚甲基亚乙酯(MEC)。作为氟化环状碳酸酯,使用了单氟碳酸亚乙酯(FEC)以及二氟碳酸亚乙酯(DFEC)。作为磺酸酯,使用了作为环状单磺酸酯的丙烷磺内酯(PS)以及丙烯磺内酯(PRS)、作为环状二磺酸酯的甲基二磺酸乙二醇脂(CD)。作为二羧酸酐,使用了琥珀酸酐(SA)。作为二磺酸酐,使用了丙烷二磺酸酐(PSAH)。作为硫酸酯,使用了亚乙基硫酸盐(DTD)。作为腈化合物,使用了丁二腈(SN)。作为异氰酸酯化合物,使用了六亚甲基二异氰酸酯(HMI)。

[0318] 作为其他电解质盐,使用了六氟磷酸锂($LiPF_6$)、四氟硼酸锂($LiBF_4$)、双(氟磺酰基)酰亚胺锂(LiFSI)、双(草酸)硼酸锂(LiBOB)以及二氟磷酸锂($LiPF_2O_2$)。

[0319] 电解液中的添加剂以及其他电解质盐中的每一个的含量(重量%)如表7以及表8所示。

[0320] [表7]

[0321]

	正极活性物质					电解质盐			添加剂		循环维持率（%）	保存维持率（%）	负荷维持率（%）
	含锂化合物		Li_2CO_3	LiOH									
	种类	D50（μm）	含量（重量%）	含量（重量%）		阳离子	阴离子	含量（mol/kg）	种类	含量（重量%）			
实施例 47	LNCA	12	0.2	0.2		Li^+	式（1-21）	1	VC	1	90	90	53
实施例 48	LNCA	12	0.2	0.2		Li^+	式（1-21）	1	VEC	1	88	90	55
实施例 49	LNCA	12	0.2	0.2		Li^+	式（1-21）	1	MEC	1	88	90	55
实施例 50	LNCA	12	0.2	0.2		Li^+	式（1-21）	1	FEC	5	92	89	55
实施例 51	LNCA	12	0.2	0.2		Li^+	式（1-21）	1	DFEC	5	89	89	54
实施例 52	LNCA	12	0.2	0.2		Li^+	式（1-21）	1	PS	1	88	91	54
实施例 53	LNCA	12	0.2	0.2		Li^+	式（1-21）	1	PRS	1	88	91	53
实施例 54	LNCA	12	0.2	0.2		Li^+	式（1-21）	1	CD	1	88	90	55
实施例 55	LNCA	12	0.2	0.2		Li^+	式（1-21）	1	SA	0.5	88	90	52
实施例 56	LNCA	12	0.2	0.2		Li^+	式（1-21）	1	PSAH	0.5	88	92	59
实施例 57	LNCA	12	0.2	0.2		Li^+	式（1-21）	1	DTD	0.5	86	90	56
实施例 58	LNCA	12	0.2	0.2		Li^+	式（1-21）	1	SN	1	87	91	55
实施例 59	LNCA	12	0.2	0.2		Li^+	式（1-21）	1	HMI	1	87	90	55

[0322] [表8]

[0323]

	正极活性物质					电解质盐			其他电解质盐			循环维持率（%）	保存维持率（%）	负荷维持率（%）
	含锂化合物		Li_2CO_3	LiOH		阳离子	阴离子	含量（mol/kg）	种类	含量（重量%）				
	种类	D50（μm）	含量（重量%）	含量（重量%）										
实施例60	LNCA	12	0.2	0.2		Li^+	式（1-21）	1	$LiPF_6$	1		89	92	50
实施例61	LNCA	12	0.2	0.2		Li^+	式（1-21）	1	$LiBF_4$	1		87	90	55
实施例62	LNCA	12	0.2	0.2		Li^+	式（1-21）	1	LiFSI	1		87	91	57
实施例63	LNCA	12	0.2	0.2		Li^+	式（1-21）	1	LiBOB	0.5		90	92	53
实施例64	LNCA	12	0.2	0.2		Li^+	式（1-21）	1	$LiPF_2O_2$	0.5		88	90	59

[0324] 如表1以及表7所示，在电解液包含添加剂的情况下（实施例47～59），与电解液不包含添加剂（实施例3）的情况相比，循环维持率以及保存维持率中任意一种以上进一步增加。

[0325] 另外，如表1以及表8所示，在电解液包含其他电解质盐的情况下（实施例60～64），

与电解液不包含其他电解质盐的情况下(实施例3)相比,循环维持率以及保存维持率中任意一种以上进一步增加。

[0326] ＜实施例65～96＞

[0327] 除了如表9以及表10所示使电解液含有其他电解质盐(六氟磷酸锂($LiPF_6$))以外,通过与实施例3同样的步骤制作了二次电池,然后评价了电池特性。

[0328] 在该情况下,将其他电解质盐与电解质盐一起添加到溶剂中,然后搅拌了该溶剂。电解质盐的含量(mol/kg)、其他电解质盐的含量(mol/kg)、和T(mol/kg)、比例R(mol%)如表9以及表10所示。

[0329] [表9]

[0330]

	电解质盐			其他电解质盐		和 T（mol/kg）	比例 R（mol%）	循环维持率（%）	保存维持率（%）	负荷维持率（%）
	阳离子	阴离子	含量（mol/kg）	种类	含量（mol/kg）					
实施例 65	Li^+	式（1-21）	0.05	$LiPF_6$	0.1	0.15	400	24	38	27
实施例 66	Li^+	式（1-21）	0.1	$LiPF_6$	0.1	0.2	200	27	50	29
实施例 67	Li^+	式（1-21）	0.2	$LiPF_6$	0.1	0.3	100	34	55	35
实施例 68	Li^+	式（1-21）	0.5	$LiPF_6$	0.1	0.6	40	49	65	36
实施例 69	Li^+	式（1-21）	1	$LiPF_6$	0.1	1.1	20	89	90	61
实施例 70	Li^+	式（1-21）	1.5	$LiPF_6$	0.1	1.6	13	92	92	65
实施例 71	Li^+	式（1-21）	2	$LiPF_6$	0.1	2.1	10	36	60	38
实施例 72	Li^+	式（1-21）	0.05	$LiPF_6$	0.5	0.55	2000	29	55	32
实施例 73	Li^+	式（1-21）	0.1	$LiPF_6$	0.5	0.6	1000	32	59	34
实施例 74	Li^+	式（1-21）	0.2	$LiPF_6$	0.5	0.7	500	59	75	45
实施例 75	Li^+	式（1-21）	0.5	$LiPF_6$	0.5	1	200	89	92	62
实施例 76	Li^+	式（1-21）	1	$LiPF_6$	0.5	1.5	100	90	92	67
实施例 77	Li^+	式（1-21）	1.5	$LiPF_6$	0.5	2	67	69	92	67
实施例 78	Li^+	式（1-21）	0.05	$LiPF_6$	1	1.05	4000	64	68	47
实施例 79	Li^+	式（1-21）	0.1	$LiPF_6$	1	1.1	2000	68	75	53
实施例 80	Li^+	式（1-21）	0.2	$LiPF_6$	1	1.2	1000	79	82	55
实施例 81	Li^+	式（1-21）	0.5	$LiPF_6$	1	1.5	400	89	92	57

[0331] [表10]

[0332]

	电解质盐			其他电解质盐		和 T (mol/kg)	比例 R (mol%)	循环维持率 (%)	保存维持率 (%)	负荷维持率 (%)
	阳离子	阴离子	含量 (mol/kg)	种类	含量 (mol/kg)					
实施例 82	Li^+	式(1-21)	1	$LiPF_6$	1	2	200	64	92	62
实施例 83	Li^+	式(1-21)	1.5	$LiPF_6$	1	2.5	133	32	65	43
实施例 84	Li^+	式(1-21)	0.05	$LiPF_6$	1.2	1.25	4800	64	75	49
实施例 85	Li^+	式(1-21)	0.1	$LiPF_6$	1.2	1.3	2400	69	80	55
实施例 86	Li^+	式(1-21)	0.2	$LiPF_6$	1.2	1.4	1200	79	58	59
实施例 87	Li^+	式(1-21)	0.5	$LiPF_6$	1.2	1.7	480	89	92	62
实施例 88	Li^+	式(1-21)	1	$LiPF_6$	1.2	2.2	240	62	92	65
实施例 89	Li^+	式(1-21)	1.5	$LiPF_6$	1.2	2.7	160	29	70	43
实施例 90	Li^+	式(1-21)	0.05	$LiPF_6$	1.5	1.55	6000	59	72	52
实施例 91	Li^+	式(1-21)	0.1	$LiPF_6$	1.4	1.6	3000	62	75	57
实施例 92	Li^+	式(1-21)	0.2	$LiPF_6$	1.5	1.7	1500	66	90	62
实施例 93	Li^+	式(1-21)	0.5	$LiPF_6$	1.5	2	600	59	92	65
实施例 94	Li^+	式(1-21)	1	$LiPF_6$	1.5	2.5	300	29	66	43
实施例 95	Li^+	式(1-21)	1.5	$LiPF_6$	1.5	3	200	19	63	39
实施例 96	Li^+	式(1-21)	0.05	$LiPF_6$	2	2.05	8000	29	60	38

[0333] 如表9以及表10所示,在满足和T为0.7mol/kg～2.2mol/kg并且比例R为13mol%～6000mol%这两个条件的情况下(实施例69等),与不满足这两个条件的情况(实施例65等)相比,循环维持率、保存维持率以及负荷维持率分别进一步增加。

[0334] [总结]

[0335] 由表1～表10所示的结果可知,当正极21的正极活性物质包含含锂化合物、碳酸锂以及氢氧化锂,该正极活性物质中的碳酸锂的含量为0.2重量%～0.7重量%,该正极活性物质中的氢氧化锂的含量为0.2重量%～0.7重量%,电解液的电解质盐包含酰亚胺阴离子时,循环维持率、保存维持率以及负荷维持率均得到改善。因此,在二次电池中,得到了优异的高温循环特性、优异的高温保存特性以及优异的低温负荷特性,因此能够得到优异的电池特性。

[0336] 以上,虽然列举一个实施方式以及实施例关于本技术进行了说明,但本技术的结构并不限定于一个实施方式以及实施例中说明的结构,能够进行各种变形。

[0337] 具体而言,关于电池元件的元件结构是卷绕型的情况进行了说明。然而,电池元件的元件结构没有特别限定,因此也可以是层叠型以及反复折叠型等。在层叠型中,正极以及负极隔着隔膜交替层叠,并且在反复折叠型中,正极以及负极隔着隔膜相互对置地折叠成Z字形。

[0338] 在本说明书中记载的效果仅是示例,本技术的效果并不限定于本说明书中记载的效果。因此,关于本技术也可以得到其他效果。

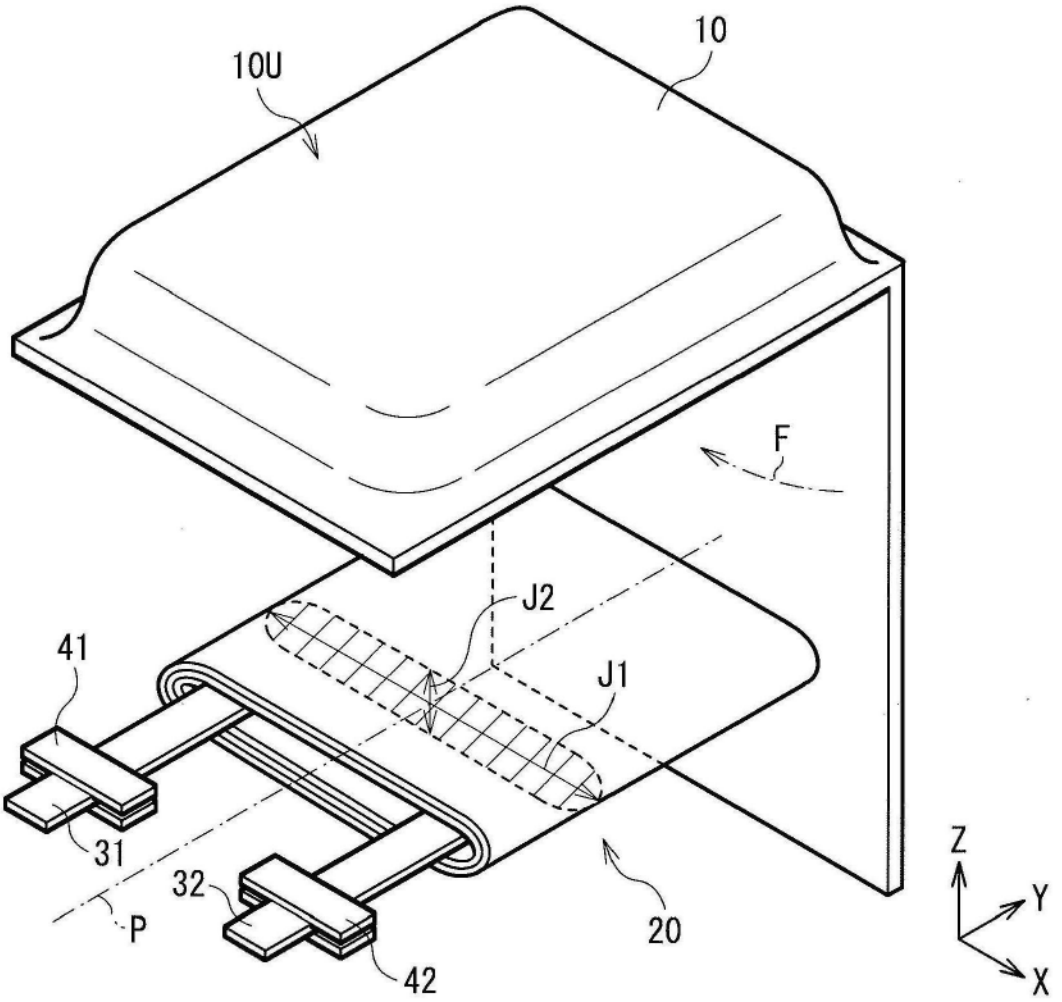


图1

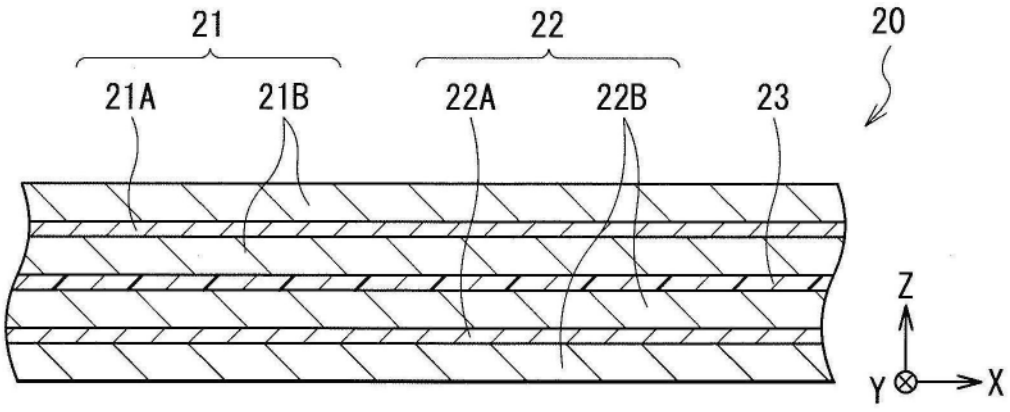


图2

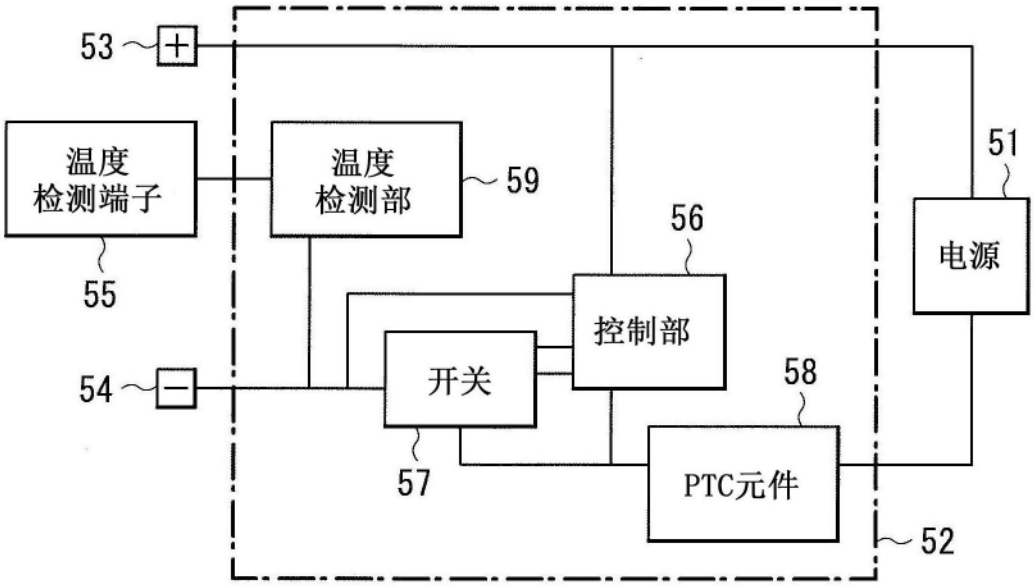


图3