



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104838533 A

(43) 申请公布日 2015. 08. 12

(21) 申请号 201380063782. 7

(22) 申请日 2013. 12. 10

(30) 优先权数据

2012-272378 2012. 12. 13 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 06. 05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/083061 2013. 12. 10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/092071 JA 2014. 06. 19

(71) 申请人 日东电工株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 武弘义 加治佐由姬 阿部正男

植谷庆裕

(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

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

H01M 10/052(2006. 01)

H01M 4/137(2006. 01)

H01M 4/60(2006. 01)

H01M 4/62(2006. 01)

H01M 10/0567(2006. 01)

H01M 10/0568(2006. 01)

H01M 10/058(2006. 01)

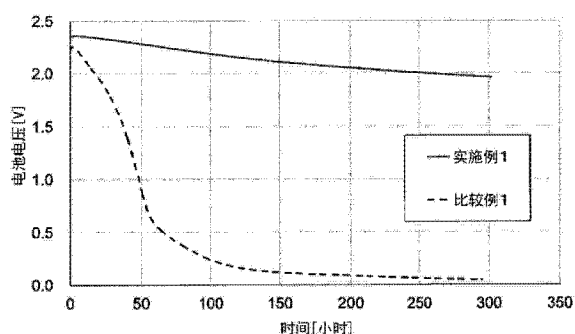
权利要求书2页 说明书13页 附图3页

(54) 发明名称

非水电解液二次电池及其制造方法

(57) 摘要

一种非水电解液二次电池,其具备正极、负极、配置在上述正极与上述负极之间的隔离体、以及包含具有离子传导性的支持电解质的电解液,上述正极包含导电性聚合物,上述负极包含能够嵌入·脱嵌离子的碳质材料,上述电解液包含负极覆膜形成剂。因此,在正极使用导电性聚合物、负极使用碳质材料的非水电解液二次电池中,能够使重量能量密度变得优异,并且能够有效地抑制电池性能的劣化。

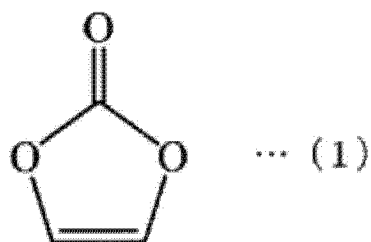
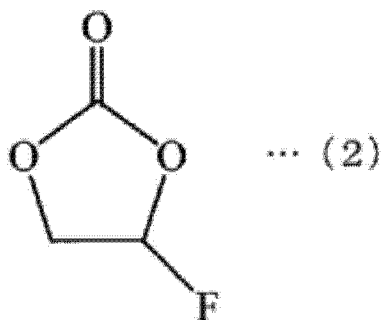


1. 一种非水电解液二次电池, 其特征在于, 其具备正极、负极、配置在所述正极与所述负极之间的隔离体、以及、包含具有离子传导性的支持电解质的电解液; 所述正极包含导电性聚合物, 所述负极包含能够嵌入·脱嵌离子的碳质材料, 所述电解液包含负极覆膜形成剂。

2. 根据权利要求 1 所述的非水电解液二次电池, 其中, 所述电解液含有六氟化磷酸锂作为支持电解质。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的非水电解液二次电池, 其中, 所述正极还含有氮。

4. 根据权利要求 1~3 中任一项所述的非水电解液二次电池, 其中, 所述电解液中的负极覆膜形成剂为以下述式 (1) 表示的碳酸亚乙烯酯和以下述式 (2) 表示的氟代碳酸亚乙酯的至少一种,



5. 根据权利要求 1~4 中任一项所述的非水电解液二次电池, 其中, 所述电解液中的负极覆膜形成剂的含有比例相对于电解液 100 重量份为 0.1~30 重量份的范围。

6. 根据权利要求 1~5 中任一项所述的非水电解液二次电池, 其中, 构成所述正极的导电性聚合物为选自由聚苯胺、聚苯胺衍生物、聚吡咯、以及聚吡咯衍生物组成的组中的至少一种。

7. 根据权利要求 1~6 中任一项所述的非水电解液二次电池, 其中, 所述正极还包含下述 (a) 成分:

(a) 聚羧酸和聚羧酸金属盐的至少一种。

8. 根据权利要求 7 所述的非水电解液二次电池, 其中, 所述 (a) 的聚羧酸为选自由聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚乙基苯甲酸、聚烯丙基苯甲酸、聚甲基烯丙基苯甲酸、聚马来酸、聚富马酸、聚天冬氨酸、以及聚谷氨酸组成的组中的至少一种。

9. 根据权利要求 7 或 8 所述的非水电解液二次电池, 其中, 所述 (a) 的聚羧酸金属盐为聚羧酸碱金属盐和聚羧酸碱土金属盐的至少一种。

10. 权利要求 1 ~ 9 中任一项所述的非水电解液二次电池的制造方法, 其特征在于, 其具备下述 (I) ~ (III) 的工序:

(I) 准备正极和负极, 在两者之间配置隔离体, 制作包含正极、隔离体以及负极的层叠体的工序;

(II) 在电池容器内容纳至少一个所述层叠体的工序;

(III) 在所述电池容器内注入电解液的工序。

非水电解液二次电池及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及非水电解液二次电池及其制造方法,详细而言涉及重量能量密度优异,并且有效地抑制电池性能的劣化的非水电解液二次电池及其制造方法。

背景技术

[0002] 近年,伴随便携型 PC、便携电话、便携信息终端(PDA)等中的电子技术的进步、发展,作为这些电子设备的蓄电装置,广泛使用能够重复充放电的二次电池。

[0003] 在这样的锂二次电池之中,对于正极使用锰酸锂、钴酸锂之类的含锂过渡金属氧化物作为电极活性物质、负极使用可以嵌入·脱嵌锂离子的碳质材料的二次电池,作为在其充放电时电解液中的锂离子浓度实质上不发生变化的所谓摇椅型的锂离子二次电池被广泛使用。该摇椅型的二次电池与所谓储备型的二次电池相比,能够降低电解液量从而可以小型化,另外由于小型且具有高能量密度,因此广泛用作上述的电子设备的蓄电装置。

[0004] 但是,上述锂二次电池为通过电化学反应得到电能量的二次电池,由于上述电化学反应的速度慢,因此存在输出密度低的缺点。进而,由于二次电池的内部电阻高,因此难以急速地放电,并且也难以急速地充电。另外,由伴随充放电的电化学反应导致电极、电解液劣化,因此一般而言寿命,即循环特性也不佳。

[0005] 此处,为了改善上述的问题,还已知将具有掺杂剂的聚苯胺之类的导电性聚合物用于正极活性物质的非水电解液二次电池(专利文献1)。但是,一般而言,具有将导电性聚合物作为正极活性物质的二次电池是充电时阴离子掺杂到正极的聚合物中、放电时该阴离子从正极的聚合物去掺杂的阴离子移动型,因此不能构成如前所述的摇椅型的二次电池。因此,将导电性聚合物用于正极活性物质的非水电解液二次电池基本上需要大量的电解液,结果存在不能有助于电池的小型化的问题。

[0006] 为了解决这样的问题,也提出了如下的二次电池,其在正极使用具有将聚乙烯基磺酸之类的聚合物阴离子作为掺杂剂的导电性聚合物,制成阳离子移动型,使电解液中的离子浓度实质上不发生变化(参照专利文献2)。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开平3-129679号公报

[0010] 专利文献2:日本特开平1-132052号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 但是,上述专利文献2的二次电池在负极使用锂等金属。一般而言,锂离子二次电池中,从安全性、循环特性的观点出发,认为负极使用能够嵌入·脱嵌锂离子的碳质材料是理想的,这在正极使用了导电性聚合物的非水电解液二次电池的情况下也同样,因此在上述专利文献2的二次电池中该点也被视为问题。

[0013] 因此,本发明人等针对在正极使用导电性聚合物、在负极使用碳质材料的非水电解液二次电池预先进行各种研究・实验,在该过程中,努力进行了上述结构的非水电解液二次电池中成为问题的电池性能劣化的改善。

[0014] 本发明是鉴于这样的情况而作出的,提供一种非水电解液二次电池及其制造方法,所述非水电解液二次电池在正极使用导电性聚合物、在负极使用碳质材料,重量能量密度优异并且能够有效地抑制电池性能的劣化。

[0015] 用于解决问题的方案

[0016] 为了实现上述的目的,本发明的第一主旨是一种非水电解液二次电池,其具备正极、负极、配置在上述正极与上述负极之间的隔离体、以及包含具有离子传导性的支持电解质的电解液;上述正极包含导电性聚合物,上述负极包含能够嵌入・脱嵌离子的碳质材料,上述电解液包含负极覆膜形成剂。

[0017] 另外,本发明第二主旨是一种非水电解液二次电池的制造方法,其为上述第一主旨的非水电解液二次电池的制造方法,其具备下述(I)~(III)的工序:

[0018] (I) 准备正极和负极,在两者之间设置隔离体,制作包含正极、隔离体以及负极的层叠体的工序;

[0019] (II) 在电池容器内容纳至少一个上述层叠体的工序;

[0020] (III) 在上述电池容器内注入电解液的工序。

[0021] 即,包含导电性聚合物的高分子正极具有输出密度优异等特征,根据导电性聚合物的种类而显示出捕捉电解液中的酸的性质,因此长时间放置时,由于其副反应,包含碳质材料的负极被侵蚀,结果产生电池性能的劣化。通过各种实验而得到这样的见解的本发明人等对于上述构成的非水电解液二次电池,为了解决其电池性能的劣化反复进行了深入研究,结果发现,如果使电解液中含有负极覆膜形成剂,则在初始的充放电时,通过该负极覆膜形成剂的作用而负极侧形成稳定的覆膜,因此通过该覆膜能够有效地抑制在负极侧引起的副反应,能够抑制放电状态下的自身放电,能够防止电池性能的劣化。

[0022] 发明的效果

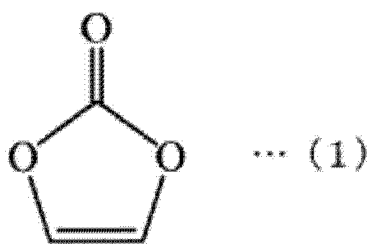
[0023] 如此,本发明的非水电解液二次电池具备正极、负极、配置在上述正极与上述负极之间的隔离体、以及包含具有离子传导性的支持电解质的电解液;上述正极包含导电性聚合物,上述负极包含能够嵌入・脱嵌离子的碳质材料,上述电解液包含负极覆膜形成剂。因此,重量能量密度优异,并且能够有效地抑制电池性能的劣化。

[0024] 尤其,上述电解液含有六氟化磷酸锂作为支持电解质时,在负极覆膜形成剂得到的覆膜的基础上,进一步在负极表面上形成与其不同的覆膜,因此能够进一步抑制电池性能的劣化。

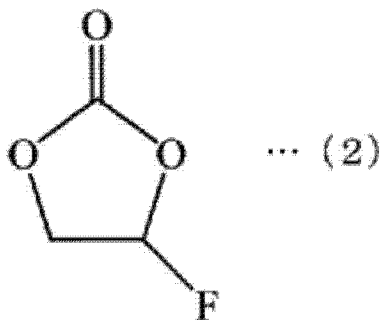
[0025] 另外,上述正极还含有氮时,由于会吸附电解液中生成的酸等,因此能够进一步抑制电池性能的劣化。

[0026] 另外,上述电解液中的负极覆膜形成剂为以下述式(1)表示的碳酸亚乙烯酯和以下述式(2)表示的氟代碳酸亚乙酯的至少一种时,能够更加抑制电池性能的劣化。

[0027]



[0028]



[0029] 另外,构成上述正极的导电性聚合物为选自由聚苯胺、聚苯胺衍生物、聚吡咯、以及聚吡咯衍生物组成的组中的至少一种时,可以得到重量能量密度等电池性能的进一步提高。

[0030] 并且,上述正极还包含下述 (a) 成分时,可以得到重量能量密度等电池性能的进一步提高。

[0031] (a) 聚羧酸和聚羧酸金属盐的至少一种。

[0032] 另外,上述 (a) 的聚羧酸为选自由聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚乙烯基苯甲酸、聚烯丙基苯甲酸、聚甲基烯丙基苯甲酸、聚马来酸、聚富马酸、聚天冬氨酸、以及聚谷氨酸组成的组中的至少一种时,可以得到重量能量密度的更进一步提高。

[0033] 进而,上述 (a) 的聚羧酸金属盐为聚羧酸碱金属盐和聚羧酸碱土金属盐的至少一种时,可以得到有效地重量能量密度的提高。

[0034] 并且,为具备下述 (I) ~ (III) 的工序的上述非水电解液二次电池的制造方法时,可以得到具有优异的重量能量密度、并且电池性能的劣化少的非水电解液二次电池。

[0035] (I) 准备正极和负极,在两者之间配置隔离体,制作包含正极、隔离体以及负极的层叠体的工序;

[0036] (II) 在电池容器内容纳至少一个所述层叠体的工序;

[0037] (III) 在所述电池容器内注入电解液的工序。

附图说明

[0038] 图 1 为示出在实施例 1 和比较例 1 的各非水电解液二次电池中,将纵轴设为电压 (V) 且将横轴设为时间 (hrs.) 的情况下的自身放电性的图表。

[0039] 图 2 为示出在实施例 2 和比较例 2 的各非水电解液二次电池中,将纵轴设为电压 (V) 且将横轴设为时间 (hrs.) 的情况下的自身放电性的图表。

[0040] 图 3 为示出在实施例 3 ~ 7 以及比较例 3 的各非水电解液二次电池中,将纵轴设为电压 (V) 且将横轴设为时间 (hrs.) 的情况下的自身放电性的图表。

[0041] 图 4 为示出在实施例 8 ~ 10 以及比较例 3 的各非水电解液二次电池中,将纵轴设

为电压 (V) 且将横轴设为时间 (hrs.) 的情况下的自身放电性的图表。

[0042] 图 5 为示出在实施例 11 ~ 15 以及比较例 4 的各非水电解液二次电池中, 将纵轴设为电压 (V) 且将横轴设为时间 (hrs.) 的情况下的自身放电性的图表。

[0043] 图 6 为示出在实施例 16 和比较例 5 的各非水电解液二次电池中, 将纵轴设为电压 (V) 且将横轴设为时间 (hrs.) 的情况下的自身放电性的图表。

具体实施方式

[0044] 以下, 针对本发明的实施方式进行详细说明, 以下记载的说明为本发明的实施方式的一个例子, 本发明不限于以下的内容。

[0045] 本发明的非水电解液二次电池的特征在于, 其为具备正极、负极、配置在上述正极与上述负极之间的隔离体、以及包含具有离子传导性的支持电解质的电解液的非水电解液二次电池, 上述正极包含导电性聚合物、上述负极包含能够嵌入·脱嵌离子的碳质材料, 上述电解液包含负极覆膜形成剂。此处, 本发明中“负极覆膜形成剂”是指在初始充电时以在负极的表面形成覆膜的方式发挥作用的物质。其中, 一般而言优选使用在初始充电时比所使用的电解液溶剂更先进行反应、形成的覆膜的特性优异的物质。

[0046] 以下, 针对上述各构件和使用材料等依次进行说明。

[0047] < 关于正极 >

[0048] [导电性聚合物]

[0049] 如上所述, 本发明的非水电解液二次电池的正极含有导电性聚合物。本发明中的导电性聚合物是指为了补偿因聚合物主链的氧化反应或还原反应而生成或消失的电荷的变化, 通过使离子种嵌入聚合物、或从聚合物脱嵌, 从而聚合物自身的导电性发生变化的一组聚合物。

[0050] 这样的聚合物中, 将导电性高的状态称为掺杂状态, 将低的状态称为去掺杂状态。具有导电性的聚合物即使由于氧化反应或还原反应失去导电性, 变为绝缘性 (即, 去掺杂状态), 这样的聚合物也能够由于氧化还原反应而再次可逆地具有导电性, 因此这样的处于去掺杂状态的绝缘性的聚合物在本发明中也属于导电性聚合物的范畴。

[0051] 另外, 作为优选的本发明的导电性聚合物之一, 为具有将无机酸阴离子、脂肪族磺酸根阴离子、芳香族磺酸根阴离子、聚合物磺酸根阴离子以及聚乙烯基硫酸根阴离子组成的组中的至少一种的质子酸阴离子作为掺杂剂的聚合物。另外, 作为本发明中优选的其它导电性聚合物, 为将上述导电性聚合物进行了去掺杂的去掺杂状态的聚合物。

[0052] 作为上述导电性聚合物的具体例, 例如可列举出: 聚乙炔、聚吡咯、聚苯胺、聚噻吩、聚呋喃、聚硒吩、聚异硫茛、聚苯硫醚、聚苯醚、聚萘、聚 (3, 4- 乙烯二氧噻吩)、它们的各种衍生物等。其中, 优选使用电化学容量大的聚苯胺、聚苯胺衍生物、聚吡咯、聚吡咯衍生物, 进一步优选使用聚苯胺、聚苯胺衍生物。

[0053] 本发明中, 上述聚苯胺指的是使苯胺进行电解聚合或化学氧化聚合得到的聚合物, 聚苯胺的衍生物指的是例如使苯胺的衍生物进行电解聚合或化学氧化聚合得到的聚合物。

[0054] 此处, 作为苯胺的衍生物, 更详细而言可示例出在苯胺的 4 位以外的位置具有至少一个烷基、链烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、烷基芳基、芳基烷基、烷氧基烷基等取代基的物

质。作为优选的具体例,例如可列举出:邻甲基苯胺、邻乙基苯胺、邻苯基苯胺、邻甲氧基苯胺、邻乙氧基苯胺等邻位取代苯胺,间甲基苯胺、间乙基苯胺、间甲氧基苯胺、间乙氧基苯胺、间苯基苯胺等间位取代苯胺。它们可以单独使用或组合使用两种以上。另外,本发明中,对苯基氨基苯胺虽然是在4位具有取代基的物质,但通过氧化聚合可以得到聚苯胺,因此可以适宜地用作苯胺衍生物。

[0055] 以下,在本发明中,有时将“苯胺或其衍生物”仅称为“苯胺”,另外有时将“聚苯胺和聚苯胺衍生物的至少一种”仅称为“聚苯胺”。因此,即使在构成导电性聚合物的聚合物为由苯胺衍生物得到的情况下,有时也称为“导电性聚苯胺”。

[0056] 另外,本发明的非水电解液二次电池的正极中,优选除了含有上述导电性聚合物之外还含有氮。此处,“含有氮”不仅指在导电性聚合物的分子结构中具备N原子的情况,也包括另行将成为氮源的物质添加至材料中的情况。如上所述,通过在正极材料含有氮,使正极材料更有效地吸附电解液中生成的酸等。另外另一方面,正极也优选还具有聚羧酸和聚羧酸金属盐的至少一种(a)。

[0057] [关于聚羧酸和聚羧酸金属盐的至少一种(a)]

[0058] 在本发明中,上述聚羧酸是指分子中具有羧基的聚合物。作为上述聚羧酸,例如可优选使用聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚乙烯基苯甲酸、聚烯丙基苯甲酸、聚甲基烯丙基苯甲酸、聚马来酸、聚富马酸、聚天冬氨酸、以及聚谷氨酸,其中更优选使用聚丙烯酸和聚甲基丙烯酸。它们可以单独使用或组合使用两种以上。

[0059] 另外,上述聚羧酸金属盐是指例如碱金属盐、碱土金属盐,它们可以单独使用或组合使用两种以上。碱金属盐优选为锂盐、钠盐,上述碱土金属盐优选为镁盐、钙盐。

[0060] [关于正极的外形]

[0061] 本发明的非水电解液二次电池的正极由至少包含上述导电性聚合物和上述(a)成分的复合体形成,优选形成为多孔片。通常正极的厚度优选为 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 、进一步优选为 $10 \sim 300 \mu\text{m}$ 。

[0062] 上述正极的厚度可以通过如下方法得到:使用前端形状为直径5mm的平板的直读式厚度计(尾崎制作所制)测定正极,对电极面求出10点的测定值的平均值,由此得到。在集电体上设置了正极(多孔层)并进行了复合化的情况下,与上述同样地进行测定该复合化物的厚度,求出测定值的平均值,并减去集电体的厚度进行计算,由此可得到正极的厚度。

[0063] [关于正极的制作]

[0064] 本发明的非水电解液二次电池的正极例如如下所述地进行制作。例如,使上述(a)成分溶解或分散在水中,在其中添加导电性聚合物粉末和视需要而定的导电性炭黑之类的导电助剂,使其充分地分散,制备溶液粘度为 $0.1 \sim 50 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 左右的糊剂。将其在集电体上涂布后,使水蒸发,由此能够以在集电体上具有含正极活性物质的层的复合体(多孔片)的形式得到片电极,所述含正极活性物质的层含有上述导电性聚合物、前述(a)成分、以及视需要而定的导电助剂。

[0065] 上述导电助剂理想的是,为导电性优异、并且在用于降低电池的活性物质间的电阻的方面有效、进而不会因电池的放电时施加的电位而发生性状变化的导电性材料。通常而言,可以使用导电性炭黑、例如乙炔黑、科琴黑等、碳纤维、碳纳米管等纤维状碳材料。

[0066] 在本发明的非水电解液二次电池的正极的形成材料中,相对于导电性聚合物 100 重量份,前述 (a) 成分通常以 1 ~ 100 重量份、优选以 2 ~ 70 重量份、最优选以 5 ~ 40 重量份的范围进行使用。即,这是因为,上述 (a) 成分的量相对于上述导电性聚合物过少时,存在不能得到重量能量密度优异的非水电解液二次电池的倾向,相反地上述 (a) 成分的量过多时,由于正极活性物质以外的构件重量增大导致正极重量的增大,因此考虑电池总体的重量时,存在不能得到高能量密度的非水电解液二次电池的倾向。

[0067] < 关于负极 >

[0068] 作为本发明的非水电解液二次电池的负极,由包含能够嵌入·脱嵌离子的碳质材料形成,可以使用作为锂离子二次电池的负极活性物质使用的公知的碳质材料。具体而言,可列举出焦炭、沥青、酚醛树脂、聚酰亚胺、纤维素等的烧结体、人造石墨、天然石墨等,其中可优选列举出人造石墨、天然石墨。它们可以单独使用或组合使用两种以上。

[0069] 另外,上述碳质材料优选用作负极材料的主要成分。此处,主要成分是指显示整体的过半的成分,也包括整体仅由主要成分构成的情况的含义。

[0070] < 集电体 >

[0071] 作为上述集电体的材料,例如可列举出镍、铝、不锈钢、铜等的金属箔、网等。需要说明的是,正极集电体与负极集电体由相同材料构成、由不同材料构成均无妨。

[0072] < 关于电解液 >

[0073] 上述电解液包含含有电解质(支持电解质)和溶剂的物质。并且,本发明中,上述电解液中含有负极覆膜形成剂。

[0074] 上述负极覆膜形成剂如前所述,是指在初始充电时以在负极的表面形成覆膜的方式发挥作用的物质,其中,优选使用在初始充电时比一般使用的电解液溶剂先发生反应、形成的覆膜的特性优异的物质。具体而言可列举出:碳酸亚乙烯酯、氟代碳酸亚乙酯、1,3-丙烷磺内酯、亚硫酸亚丙酯、亚硫酸亚乙酯、乙酸乙烯酯、碳酸乙基亚乙酯、硫酸二甲酯、碳酸苯基亚乙酯、碳酸苯基亚乙酯、氟代-γ-丁内酯等。它们可以单独使用或组合使用两种以上。其中,碳酸亚乙烯酯、氟代碳酸亚乙酯由于对负极的覆膜形成性更高,因此更能够抑制电池性能的劣化,是优选的。

[0075] 并且,上述电解液中的负极覆膜形成剂的含有比例相对于电解液 100 重量份优选为 0.1 ~ 30 重量份的范围、更优选为 0.1 ~ 20 重量份的范围。即,这是因为,负极覆膜形成剂的含有比例不足上述范围时,存在不能有效地形成覆膜的倾向,相反地,超过上述范围时,会比形成电池内的负极的覆膜所必要的量更加过剩地存在,在电极上引起副反应,可能成为容量降低、产生气体的原因。

[0076] 另外,作为构成上述电解液的电解质,例如可优选使用将锂离子等金属离子和对其为适宜的抗衡离子、例如磺酸根离子、高氯酸根离子、四氟硼酸根离子、六氟磷酸根离子、六氟砷离子、双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺离子、双(五氟乙烷磺酰基)酰亚胺离子、卤素离子等组合而成的物质。因此,作为这样的电解质的具体例,可列举出 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 LiCl 等,它们可以单独使用或组合使用两种以上。尤其是,上述电解液含有六氟化磷酸锂(LiPF_6)作为支持电解质时,能够更加抑制电池性能的劣化,因此优选。

[0077] 此处,已知六氟化磷酸锂在电解液中分解,生成氢氟酸等酸。本发明人等确认时,

电解液中少量存在的上述氢氟酸形成了不同于由负极覆膜形成剂形成的覆膜,因此可认为通过使上述电解液含有六氟化磷酸锂,进一步改善了作为负极的碳质材料的电化学稳定性和效率。

[0078] 作为构成电解液的溶剂,例如使用碳酸酯类、腈类、酰胺类、醚类等至少一种的非水溶剂,即有机溶剂。作为这样的有机溶剂的具体例,可列举出碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、乙腈、丙腈、N,N'-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、 γ -丁内酯等。它们可以单独使用或组合使用两种以上。

[0079] 作为上述电解液中的电解质的含量,可以使用作为非水电解液二次电池的电解质含量的通常的量。即,上述电解液中的电解质的含量通常而言,在上述电解液中以 0.1 ~ 2.5mol/L 的浓度范围使用,优选以 0.5 ~ 1.5mol/L 使用。上述电解质过少时,存在不能得到重量能量密度优异的非水电解液二次电池的倾向,另一方面,电解质过多时,离子的嵌入・脱嵌不能良好地发挥作用,因此仍存在不能得到重量能量密度优异的非水电解液二次电池的倾向。

[0080] 另外,本发明的非水电解液二次电池中使用隔离体时,隔离体只要是能够防止将其夹持而相对配设的正极与负极之间的电短路、进而电化学稳定、离子透过性大、具有一定程度的机械强度的绝缘性的多孔片即可。因此,例如优选使用纸、无纺布、由聚丙烯、聚乙烯、聚酰亚胺等树脂形成的多孔性的薄膜,它们可以单独使用或组合使用两种以上。

[0081] < 关于非水电解液二次电池的制造方法 >

[0082] 作为使用上述材料的本发明的非水电解液二次电池的制造方法,特征在于具备下述 (I) ~ (III) 的工序。以下,针对该制造方法进行详细说明。

[0083] (I) 准备正极和负极,在两者之间配置隔离体,制作包含正极、隔离体以及负极的层叠体的工序。

[0084] (II) 在电池容器内容纳至少一个上述层叠体的工序。

[0085] (III) 在上述电池容器内注入电解液的工序。

[0086] 具体而言,以使隔离体配置在上述的正极与负极之间的方式进行层叠,制作层叠体。接着,将该层叠体放入铝层压包装等电池容器内后进行真空干燥。接着,向真空干燥后的电池容器内注入电解液。最后,将作为电池容器的包装封口,完成本发明的非水电解液二次电池。

[0087] < 关于非水电解液二次电池 >

[0088] 本发明的非水电解液二次电池除了上述层压电池以外,还可形成薄膜型、片型、方型、圆柱型、纽扣型等各种形状。

[0089] 实施例

[0090] 接着,对于实施例,与比较例一并进行说明。但是,本发明只要不超出其主旨就不限定于这些实施例。

[0091] 首先,在制作成为实施例、比较例的非水电解液二次电池之前,进行以下所示的材料和构成部件的制备・制作・准备。

[0092] [导电性聚合物 1 的制备]

[0093] 作为导电性聚合物 1,如下所述地制备将四氟硼酸作为掺杂剂的导电性聚苯胺粉

末。

[0094] 即,首先,向装有 138g 离子交换水的 300mL 容量的玻璃制烧杯中,添加 84.0g(0.402mol) 的 42 重量%浓度的四氟硼酸水溶液(和光纯药工业株式会社制,特级试剂),一边用磁力搅拌器进行搅拌一边向其中添加 10.0g(0.107mol) 苯胺。最初向四氟硼酸水溶液添加苯胺时,苯胺在四氟硼酸水溶液中以油状液滴的形式分散,之后,数分钟以内溶解于水中,变成均匀且透明的苯胺水溶液。将如此得到的苯胺水溶液使用低温恒温槽冷却至 -4°C 以下。

[0095] 接着,作为氧化剂,将 11.63g(0.134mol) 的二氧化锰粉末(和光纯药工业株式会社制,1 级试剂)少量逐次地添加到上述苯胺水溶液中,使烧杯内的混合物的温度不超过 -1°C 。如此,通过向苯胺水溶液添加氧化剂,苯胺水溶液立即变为黑绿色。之后,继续搅拌片刻时,开始生成黑绿色的固体。

[0096] 如此,历时 80 分钟添加氧化剂后,边冷却包含生成的反应生成物的反应混合物边进一步搅拌 100 分钟。之后,使用布氏漏斗和抽滤瓶,将得到的固体用 No. 2 滤纸(ADVANTEC Corporation 制)进行抽滤,得到粉末。将该粉末在约 2mol/L 的四氟硼酸水溶液中使用磁力搅拌器进行搅拌清洗。接着,在丙酮中进行数次搅拌清洗,对其进行减压过滤。将得到的粉末在室温(25°C)下真空干燥 10 小时,由此得到 12.5g 将四氟硼酸作为掺杂剂的导电性聚苯胺(导电性聚合物 1)。该导电性聚苯胺为鲜艳的绿色粉末。

[0097] (导电性聚合物 1 的电导率)

[0098] 将 130mg 上述导电性聚苯胺粉末在玛瑙制研钵中粉碎后,使用红外光谱测定用 KBr 压片成型器,在 75MPa 的压力下进行 10 分钟真空加压成型,得到直径 13mm、厚度 $720\mu\text{m}$ 的导电性聚苯胺的圆片。在利用范德堡法的 4 端子法电导率测定中测得的上述圆片的电导率为 $19.5\text{S}/\text{cm}$ 。

[0099] (去掺杂状态的导电性聚合物 1 的制备)

[0100] 将通过上述得到的、掺杂状态的导电性聚苯胺粉末投入 2mol/L 氢氧化钠水溶液中,在 3L 可拆式烧瓶中搅拌 30 分钟,通过中和反应对掺杂剂的四氟硼酸进行去掺杂。对去掺杂的聚苯胺进行水洗直至滤液呈中性为止,然后在丙酮中搅拌清洗,使用布氏漏斗和抽滤瓶进行减压过滤,在 No. 2 滤纸上得到去掺杂的聚苯胺粉末。将其在室温下真空干燥 10 小时,得到褐色的去掺杂状态的聚苯胺粉末。

[0101] (还原去掺杂状态的导电性聚合物 1 的制备)

[0102] 接着,在苯肼的甲醇水溶液中加入上述去掺杂状态的聚苯胺粉末,在搅拌下进行 30 分钟还原处理。聚苯胺粉末的颜色由于还原而由褐色变为灰色。反应后,进行甲醇清洗、丙酮清洗并滤出后,在室温下进行真空干燥,得到还原去掺杂状态的聚苯胺。

[0103] (还原去掺杂状态的导电性聚合物 1 的电导率)

[0104] 将 130mg 上述还原去掺杂状态的聚苯胺粉末在玛瑙制研钵中粉碎后,使用红外光谱测定用 KBr 压片成型器,在 75MPa 的压力下进行 10 分钟真空加压成型,得到厚度 $720\mu\text{m}$ 的还原去掺杂状态的聚苯胺的圆片。在利用范德堡法的 4 端子法电导率测定中测得的上述圆片的电导率为 $5.8 \times 10^{-3}\text{S}/\text{cm}$ 。由此,聚苯胺化合物可称为由离子的嵌入·脱嵌导致导电性发生变化的活性物质化合物。

[0105] [导电性聚合物 2 的制备]

[0106] 作为导电性聚合物,如下所述地制备将蒽醌-2-磺酸作为掺杂剂的导电性聚吡咯粉末。

[0107] 即,首先,将 25g(0.373mol) 吡咯在 430g 离子交换水中搅拌溶解,制作 5.5 重量%水溶液。向其中溶解 30.5g(0.093mol) 的蒽醌-2-磺酸钠一水合物。进而,在室温下历时 2 小时少量逐次地向其中滴加 35 重量%的过氧化二硫酸铵水溶液 243g。使用布氏漏斗和抽滤瓶进行减压过滤,得到黑色的聚吡咯粉末。进行水洗、丙酮清洗后,在干燥器中、室温下进行 10 小时真空干燥,得到 25.5g 粉末状的导电性聚吡咯(导电性聚合物 2)。

[0108] (导电性聚合物 2 的电导率)

[0109] 将 130mg 上述导电性聚吡咯粉末在玛瑙制研钵中粉碎后,使用红外光谱测定用 KBr 压片成型器,在 75MPa 的压力下进行 10 分钟真空加压成型,得到直径 13mm、厚度 700 μ m 的导电性聚吡咯的圆片。在利用范德堡法的 4 端子法电导率测定中测得的上述圆片的电导率为 10S/cm。

[0110] [聚羧酸和聚羧酸金属盐的至少一种(a)的制备]

[0111] 将 4.4g 聚丙烯酸(和光纯药工业株式会社制,重均分子量 100 万)4.4g 加入至 95.6g 离子交换水中,静置一夜使其溶胀。之后,使用超声波式均化器进行 1 分钟处理使其溶解,得到 4.4 重量%浓度的粘稠的聚丙烯酸水溶液 100g。接着,向得到的 100g 聚丙烯酸水溶液中添加使聚丙烯酸所具有的羧基量的一半锂盐化的量的氢氧化锂粉末 0.73g,制备聚丙烯酸的半锂盐水溶液进行准备。

[0112] [正极 I 的制作]

[0113] 将 0.37g 浓度 48 重量%的苯乙烯-丁二烯共聚物(SBR)乳液(JSR Corporation 制,TRD2001)和 2.12g 浓度 19.8 重量%的聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)水溶液(Nippon Shokubai Co.,Ltd. 制,K-90W)混合,制备粘结剂溶液。

[0114] 将 4g 上述还原去掺杂状态的导电性聚合物 1 粉末和 0.6g 导电性炭黑(电气化学工业株式会社制,DENKA BLACK)粉末混合后,将其添加至上述粘结剂溶液中,进一步添加 6.9g 离子交换水,用刮勺充分搅拌。将其用超声波式均化器实施 1 分钟超声波处理后,使用薄膜旋转型高速混合器(PRIMIX Corporation 制,FILMIX40-40 型)施加高剪切力使其轻度分散(mild dispersion),得到具有流动性的糊剂。进一步使用真空吸滤钟形罩(vacuum suction bell jar)和旋转泵对该糊剂进行脱泡。

[0115] 使用台式自动涂覆装置(TESTER SANGYO CO.,LTD. 制),通过带测微计的刮刀式涂抹器,将溶液涂覆厚度调整为 360 μ m,以涂布速度 10mm/秒将上述脱泡糊剂涂布在双电层电容器用蚀刻铝箔(宝泉株式会社制,30CB)上。接着,在室温(25℃)下放置 45 分钟后,在温度 100℃的热板上进行干燥。之后,使用真空压力机(北川精机株式会社制,KVHC),夹持在 15cm 见方的不锈钢板间,在温度 140℃下、压力 1.5MPa 下压制 5 分钟,制作多孔的聚苯胺片电极(正极 I)。

[0116] [正极 II 的制作]

[0117] 将 0.42g 浓度 48 重量%的苯乙烯-丁二烯共聚物(SBR)乳液(JSR CORPORATION 制,TRD2001)、和 2.45g 浓度 19.8 重量%的聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)水溶液(Nippon Shokubai Co.,Ltd. 制,K-90W)混合,制备粘结剂溶液。

[0118] 将 3g 前述制备的导电性聚合物 2 粉末与 0.365g 导电性炭黑(电气化学工业株式

会社制, DENKA BLACK) 粉末混合后, 将其加入上述粘结剂溶液, 进一步添加 5g 离子交换水, 用刮勺充分搅拌。将其用超声波式均化器实施 1 分钟超声波处理后, 使用薄膜旋转型高速混合器 (PRIMIX Corporation 制, FILMIX40-40 型) 施加高剪切力使其轻度分散, 得到具有流动性的糊剂。进一步使用真空吸滤钟形罩和旋转泵对该糊剂进行脱泡。

[0119] 使用台式型自动涂覆装置 (TESTER SANGYO CO., LTD. 制), 通过带测微计的刮刀式涂抹器, 将溶液涂覆厚度调整为 $360\ \mu\text{m}$, 以涂布速度 10mm/秒 将上述脱泡糊剂涂布在双电层电容器用蚀刻铝箔 (宝泉株式会社制, 30CB) 上。接着, 在室温 (25°C) 下放置 45 分钟后, 在温度 100°C 的热板上进行干燥, 制作多孔的聚吡咯片电极 (正极 II)。

[0120] [正极 III 的制作]

[0121] 将 4g 前述制备的还原去掺杂状态的导电性聚合物 1 粉末与 0.5g 导电性炭黑 (电气化学工业株式会社制, DENKA BLACK) 粉末混合后, 将其添加至 20.4g 前述 4.4 重量%浓度的聚丙烯酸的半锂盐水溶液中, 用刮勺充分搅拌。将其用超声波式均化器实施 1 分钟超声波处理后, 使用薄膜旋转型高速混合器 (PRIMIX Corporation 制, FILMIX40-40 型) 施加高剪切力使其轻度分散, 得到具有流动性的糊剂。进一步使用真空吸滤钟形罩和旋转泵对该糊剂进行脱泡。

[0122] 使用台式型自动涂覆装置 (TESTER SANGYO CO., LTD. 制), 通过带测微计的刮刀式涂抹器, 将溶液涂覆厚度调整为 $360\ \mu\text{m}$, 以涂布速度 10mm/秒 将上述脱泡糊剂涂布在双电层电容器用蚀刻铝箔 (宝泉株式会社制, 30CB) 上。接着, 在室温 (25°C) 下放置 45 分钟后, 在温度 100°C 的热板上进行干燥。之后, 使用真空压机 (北川精机株式会社制, KVHC), 夹持在 15cm 见方的不锈钢板间, 在温度 140°C 、压力 1.5MPa 下压制 5 分钟, 制作多孔的聚苯胺片电极 (正极 III)。

[0123] [隔离体的准备]

[0124] 作为隔离体, 使用厚度 $25\ \mu\text{m}$ 、空孔率 38%、通气度 $620\ \text{秒}/100\text{cm}^3$ 的聚丙烯多孔膜 (Celgard Co., Ltd. 制, Celgard2400)。

[0125] [负极的准备]

[0126] 作为包含碳质材料的负极, 使用包含天然球状石墨作为活性物质的负极片 (PIOTREK Co., Ltd. 制, $0.8\text{mAh}/\text{cm}^2$)。

[0127] [电解液 i 的准备]

[0128] 作为电解液 i, 准备在以 1:1 的体积比包含碳酸亚乙酯与碳酸二甲酯的溶剂中以 1mol/L 的浓度溶解六氟化磷酸锂 (LiPF_6) 而成的溶液。

[0129] [电解液 ii 的准备]

[0130] 作为电解液 ii, 准备在以 3:7 的体积比包含碳酸亚乙酯与碳酸二乙酯的溶剂中以 1mol/L 的浓度溶解六氟化磷酸锂 (LiPF_6) 而成的溶液。

[0131] [电解液 iii 的准备]

[0132] 作为电解液 iii, 准备在以 1:1 的体积比包含碳酸亚乙酯与碳酸二甲酯的溶剂中以 1mol/L 的浓度溶解四氟化硼酸锂 (LiBF_4) 而成的溶液。

[0133] [电解液用添加剂 (负极覆膜形成剂) 的准备]

[0134] 作为电解液用添加剂, 准备碳酸亚乙烯酯 (VC)、氟代碳酸亚乙酯 (FEC)。

[0135] [实施例 1]

[0136] < 层压电池的制作 >

[0137] 使用正极 I、负极以及隔离体组装层叠体。具体而言,以使上述的正极 I 与负极之间配置两片隔离体的方式进行层叠,得到层叠体。将层叠体放入铝层压包装体后,用真空干燥机在 80℃下真空干燥 2 小时。接着,向经真空干燥的包装体中注入电解液。作为上述电解液,使用相对于 100 重量份上述准备的电解液 i 以 2 重量份的比例添加了作为电解液用添加剂的碳酸亚乙烯酯 (VC) 而得到的电解液。最后,将包装体封口,得到实施例 1 的非水电解液二次电池。需要说明的是,向包装体的注液在手套箱中、超高纯度氩气气氛下进行。手套箱内的露点为 -90℃以下。如此,得到层压电池 (非水电解液二次电池)。

[0138] [实施例 2 ~ 16、比较例 1 ~ 5]

[0139] 将正极、电解液和电解液用添加剂的种类、以及电解液用添加剂 (负极覆膜形成剂) 的添加量替换为如后述的表 1 ~ 表 5 所示。除此以外,与实施例 1 同样地制作层压电池 (非水电解液二次电池)。

[0140] 针对如此得到的实施例和比较例的非水电解液二次电池,依照下述的基准进行重量能量密度的测定。将其结果一并示于后述的表 1 ~ 表 5 中。

[0141] 《重量能量密度的测定》

[0142] 将非水电解液二次电池静置于 25℃的恒温槽内,使用电池充放电装置 (北斗电工株式会社制, SD8), 在恒定电流 - 恒定电压充电 / 恒定电流放电模式下进行测定。对于充电,以相当于 0.05C 的恒定电流进行充电直至达到 3.8V, 达到 3.8V 后,在 3.8V 恒定电压下进行充电直至电流值减弱至相当于 0.05C 的 20%, 将其作为 1 充电,接着以相当于 0.05C 的电流值进行放电直至电压达到 2.0V, 将其作为 1 充放电循环。

[0143] 此处,0.05C 表示 20 小时率,20 小时率是指对电池进行充电或放电需要 20 小时的电流值。根据第 2 次循环得到的放电容量测定相对于聚苯胺的净重量的重量能量密度。

[0144] [表 1]

[0145]

	正极的种类	电解液		重量能量密度 [Wh/kg]
		电解液的种类	添加剂[添加量]	
实施例 1	I	i	VC [2 重量份]	100
比较例 1	I	i	无	100

[0146] [表 2]

[0147]

	正极的种类	电解液		重量能量密度 [Wh/kg]
		电解液的种类	添加剂[添加量]	
实施例 2	II	i	VC [2 重量份]	96
比较例 2	II	i	无	97

[0148] [表 3]

[0149]

	正极的种类	电解液		重量能量密度 [Wh/kg]
		电解液的种类	添加剂[添加量]	
实施例 3	III	i	VC [0.5 重量份]	237
实施例 4	III	i	VC [1 重量份]	226
实施例 5	III	i	VC [2 重量份]	241
实施例 6	III	i	VC [5 重量份]	204
实施例 7	III	i	VC [10 重量份]	228
实施例 8	III	i	FEC [1 重量份]	226
实施例 9	III	i	FEC [5 重量份]	226
实施例 10	III	i	FEC [10 重量份]	193
比较例 3	III	i	无	207

[0150] [表 4]

[0151]

	正极的种类	电解液		重量能量密度 [Wh/kg]
		电解液的种类	添加剂[添加量]	
实施例 11	III	ii	VC [0.5 重量份]	196
实施例 12	III	ii	VC [1 重量份]	207
实施例 13	III	ii	VC [2 重量份]	204
实施例 14	III	ii	VC [5 重量份]	191
实施例 15	III	ii	VC [10 重量份]	171
比较例 4	III	ii	无	192

[0152] [表 5]

[0153]

	正极的种类	电解液		重量能量密度 [Wh/kg]
		电解液的种类	添加剂[添加量]	
实施例 16	III	iii	VC [1 重量份]	187
比较例 5	III	iii	无	128

[0154] 通过上述各表中的实施例与比较例的对比可知,使用包含负极覆膜形成剂的电解液的实施例的非水电解液二次电池显示出与使用不包含负极覆膜形成剂的电解液的比较例的非水电解液二次电池同等水平或比其更高的重量能量密度。

[0155] 《自身放电性的测定》

[0156] 在非水电解液二次电池中,以前述的方法进行 2 次循环的充放电后,使用电池充放电装置(北斗电工株式会社制,SD8),在开路电压测定模式下,测定每小时(hrs.)的电压(V)的变化。将其结果示于图 1~图 6 的图表。

[0157] 由上述各图表中的实施例与比较例的对比明显可知,实施例的非水电解液二次电池的经时造成的自身放电的比例低(图表的曲线平缓),比较例的非水电解液二次电池的

经时造成的自身放电的比例高（图表的曲线急剧下降）。

[0158] 并且，总结上述各表以及图表的结果时可明确，使用包含负极覆膜形成剂的电解液的非水电解液二次电池具有与使用不包含负极覆膜形成剂的电解液的非水电解液二次电池同等水平或比其更高的重量能量密度，并且与使用不包含负极覆膜形成剂的电解液的非水电解液二次电池相比，能够抑制自身放电，因此电池性能高。

[0159] 需要说明的是，上述实施例中示出了本发明中的具体的方式，但上述实施例仅仅是例示，不应作为限定性解释。对本领域技术人员而言显而易见的各种变形均包含在本发明的保护范围内。

[0160] 产业上的可利用性

[0161] 本发明的非水电解液二次电池能够适宜地用作锂离子二次电池等的非水电解液二次电池。另外，本发明的非水电解液二次电池能够用于与现有的二次电池相同的用途，例如，在便携型 PC、便携电话、便携信息终端（PDA）等便携用电子设备，混合动力电动汽车、电动汽车、燃料电池汽车等驱动用电源中广泛使用。

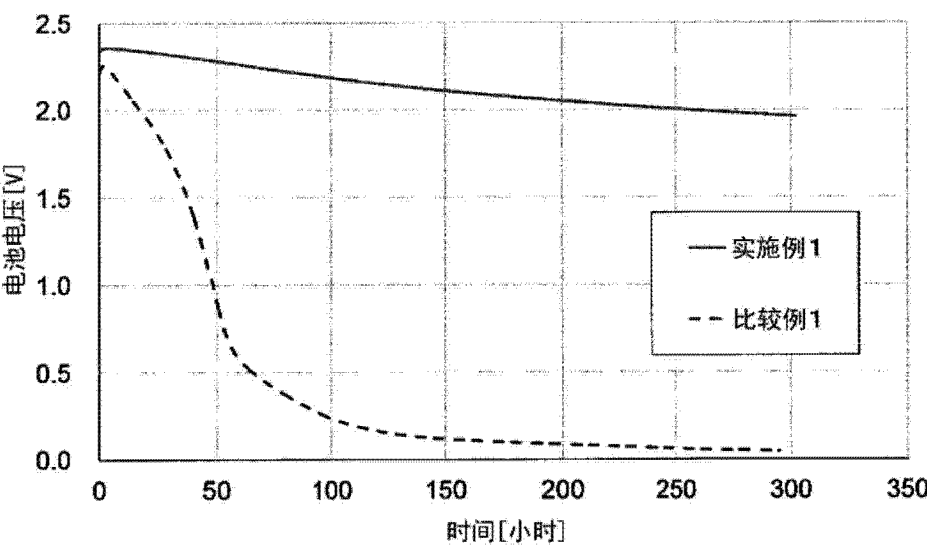


图 1

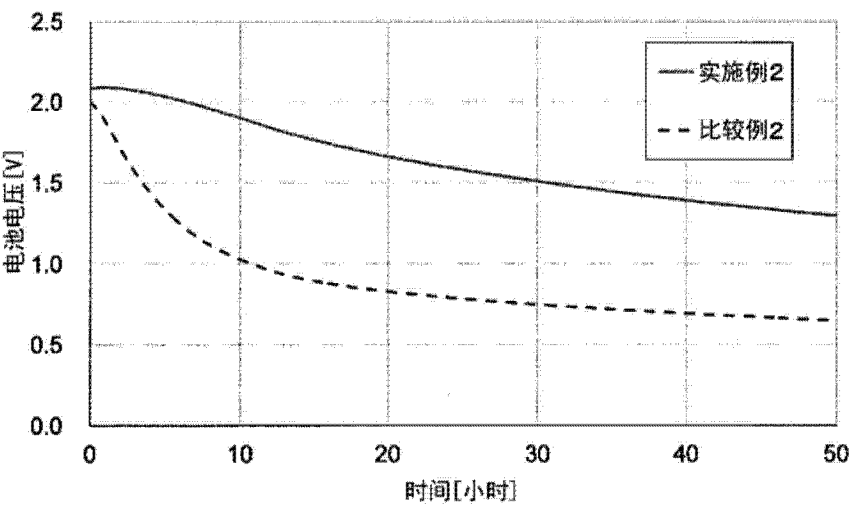


图 2

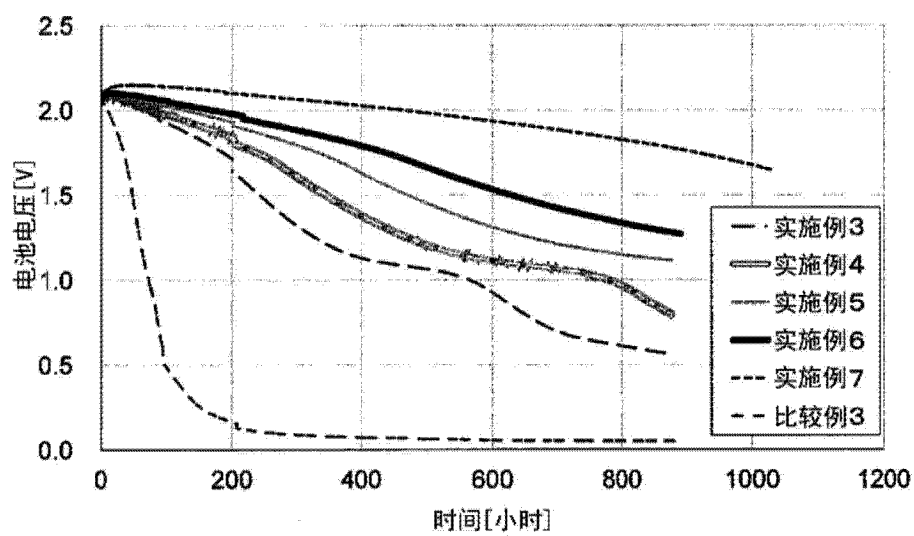


图 3

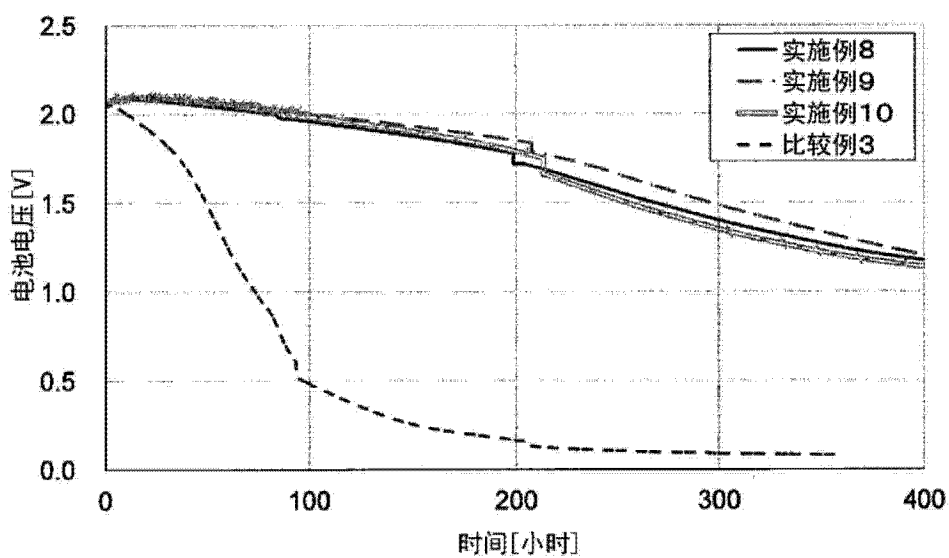


图 4

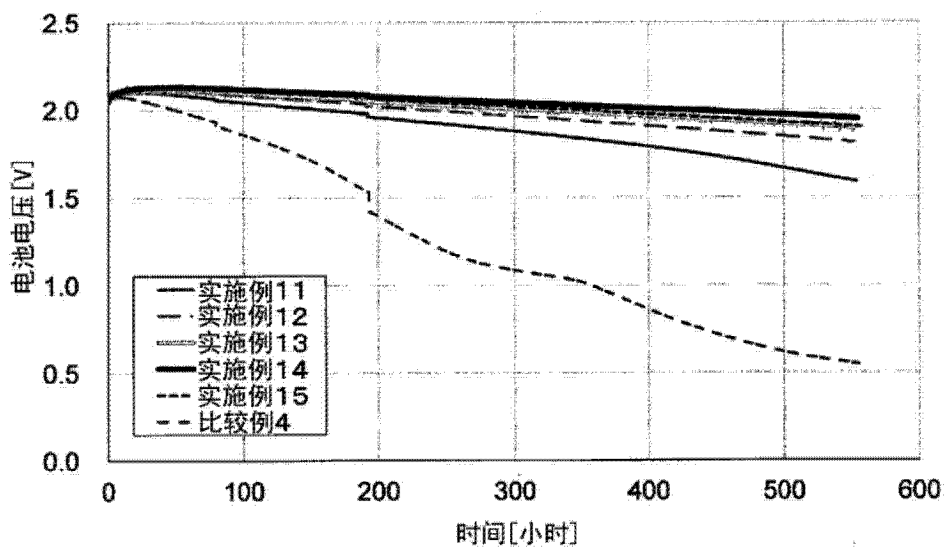


图 5

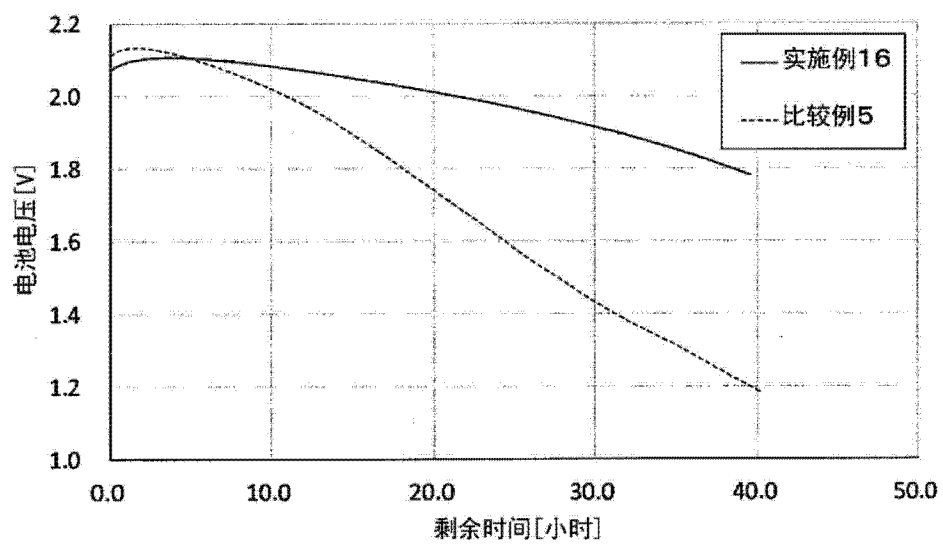


图 6