



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118402110 A

(43) 申请公布日 2024. 07. 26

(21) 申请号 202280078625.2

(22) 申请日 2022.11.15

(30) 优先权数据

2021-210394 2021.12.24 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.05.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/042307 2022.11.15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/119946 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公司 11240

专利代理师 赵雨桐

(51) Int.Cl.

H01M 10/0568 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

H01M 10/0567 (2006.01)

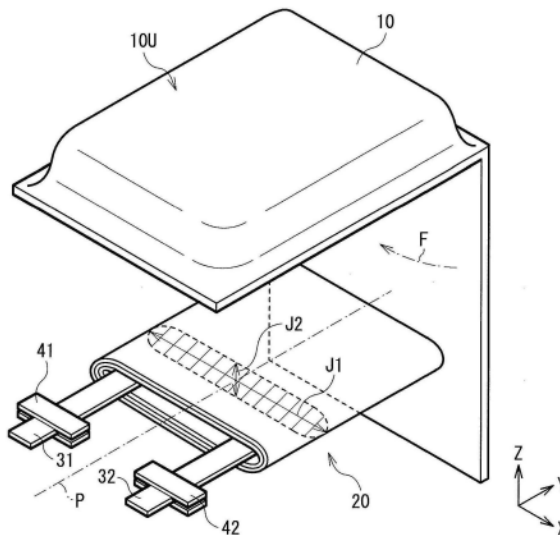
权利要求书1页 说明书28页 附图2页

(54) 发明名称

二次电池用电解液以及二次电池

(57) 摘要

二次电池具备正极、负极和包含电解质盐的电解液,该电解质盐包含由式(1)表示的酰亚胺阴离子。



1. 一种二次电池,具备:

正极;

负极;以及

电解液,包含电解质盐,

所述电解质盐包含由式(1)表示的酰亚胺阴离子,



其中,R1以及R2分别是氟基以及氟化烷基中的任一种,R3是氟化亚烷基,W、X、Y以及Z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. 根据权利要求1所述的二次电池,其中,
所述电解质盐包含轻金属离子作为阳离子。

3. 根据权利要求2所述的二次电池,其中,
所述轻金属离子包含锂离子。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的二次电池,其中,
所述电解液包含溶剂,
所述电解液中的所述电解质盐的含量相对于所述溶剂为0.20mol/kg以上且2.00mol/kg以下。

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。

6. 根据权利要求1至5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。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的二次电池,其中,
所述二次电池是锂离子二次电池。

8. 一种二次电池用电解液,包含电解质盐,
所述电解质盐包含由式(1)表示的酰亚胺阴离子,



其中,R1以及R2分别是氟基以及氟化烷基中的任一种,R3是氟化亚烷基,W、X、Y以及Z分别是羰基、亚磺酰基以及磺酰基中的任一种。

二次电池用电解液以及二次电池

技术领域

[0001] 本技术涉及二次电池用电解液以及二次电池。

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(二次电池用电解液),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 with high electrochemical and thermal stability for aqueous rechargeable Li-Ion batteries”,*Electrochimica Acta*,298,2019年,709-716

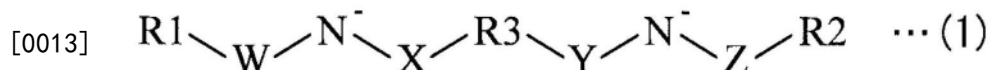
[0009] 非专利文献2:Faiz Ahmed等,“Highly conductive divalent fluorosulfonyl imide based electrolytes improving Li-ion battery performance:Additive potentiating”,*Journal of Power Sources*,455,2020年,227980

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,需要能够得到优异的电池特性的二次电池用电解液以及二次电池。

[0012] 本技术的一个实施方式的二次电池用电解液包含电解质盐,该电解质盐包含由式(1)表示的酰亚胺阴离子。



[0014] (R1以及R2分别是氟基以及氟化烷基中的任一种。R3是氟化亚烷基。W、X、Y以及Z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] 本技术的一个实施方式的二次电池具备正极、负极和电解液,该电解液具有与上述的本技术的一个实施方式的二次电池用电解液的构成同样的结构。

[0016] 根据本技术的一个实施方式的二次电池用电解液或二次电池,由于该二次电池用电解液的电解质盐包含酰亚胺阴离子,因此能够得到优异的电池特性。

[0017] 需要说明的是,本技术的效果并不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

[0018] 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。

[0019] 图2是表示图1所示的电池元件的结构截面图。

[0020] 图3是表示二次电池的应用例的结构框图。

具体实施方式

[0021] 以下,一边参照附图一边对本技术的一个实施方式详细地进行说明。需要说明的是,说明的顺序如下所述。

[0022] 1.二次电池用电解液

[0023] 1-1.构成

[0024] 1-2.制造方法

[0025] 1-3.作用以及效果

[0026] 2.二次电池

[0027] 2-1.结构

[0028] 2-2.动作

[0029] 2-3.制造方法

[0030] 2-4.作用以及效果

[0031] 3.变形例

[0032] 4.二次电池的用途

[0033] <1.二次电池用电解液>

[0034] 首先,关于本技术的一个实施方式的二次电池用电解液(以下简称为“电解液”)进行说明。

[0035] <1-1.构成>

[0036] 电解液是作为电化学装置的二次电池中使用的液状的电解质。另外,电解液也可以用于其他电化学装置。其他电化学装置的种类没有特别限定,具体而言,其他电化学装置是电容器等。

[0037] 该电解液包含电解质盐。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。

[0038] [电解质盐]

[0039] 电解质盐包含阴离子以及阳离子。

[0040] (阴离子)

[0041] 阴离子包含由式(1)表示的酰亚胺阴离子。另外,酰亚胺阴离子的种类可以仅为一种,也可以为两种以上。

[0042]
$$R1 \setminus W \setminus N^- \setminus X \setminus R3 \setminus Y \setminus N^- \setminus Z \setminus R2 \quad \dots (1)$$

[0043] (R1以及R2分别是氟基以及氟化烷基中的任一种。R3是氟化亚烷基。W、X、Y以及Z分

别是羰基、亚磺酰基以及磺酰基中的任一种。)

[0044] 阴离子包含酰亚胺阴离子的理由如下所述。第一,在使用了正极、负极以及电解液的二次电池的充放电时,在该正极以及负极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(特别是下述的溶剂)的分解反应。第二,利用上述的覆膜,在正极以及负极中的每一个的表面附近,阳离子的移动速度提高。第三,在电解液的液体中,阳离子的移动速度也提高。

[0045] 如式(1)所示,该酰亚胺阴离子是具有2个氮原子(N)以及4个官能团(W、X、Y以及Z)的链状的阴离子(2价负离子)。

[0046] R1以及R2只要分别是氟基(-F)以及氟化烷基中的任一种,则没有特别限定。即,R1以及R2分别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分别不是氢基(-H)以及烷基等。

[0047] 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根以上侧链的支链状。

[0048] 氟化烷基的碳原子数没有特别限定,具体而言,是1~10。这是因为可以改善包含酰亚胺阴离子的电解质盐的溶解性以及电离性。

[0049] 氟化烷基的具体例子是全氟甲基(-CF₃)以及全氟乙基(-C₂F₅)等。

[0050] 作为R3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根以上侧链的支链状。

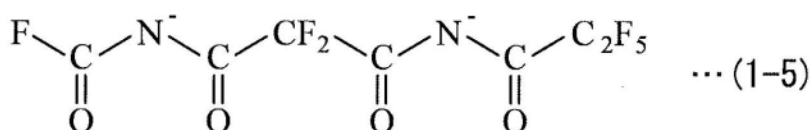
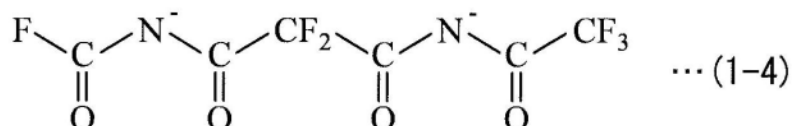
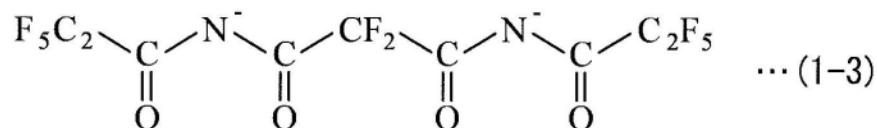
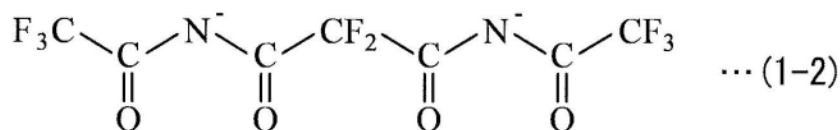
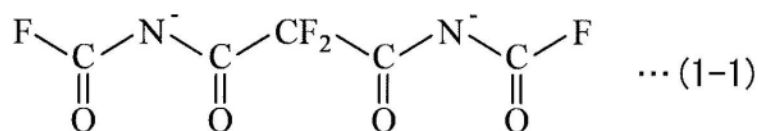
[0051] 氟化亚烷基的碳原子数没有特别限定,具体而言,是1~10。这是因为可以改善包含酰亚胺阴离子的电解质盐的溶解性以及电离性。

[0052] 氟化亚烷基的具体例子是全氟亚甲基(-CF₂-)、全氟亚乙基(-C₂F₄-)以及全氟亚丙基(-C₃F₆-)等。

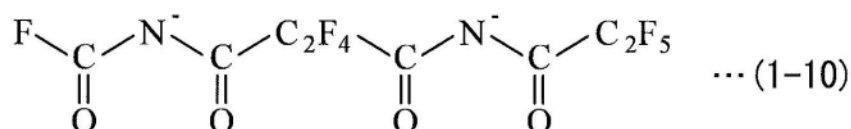
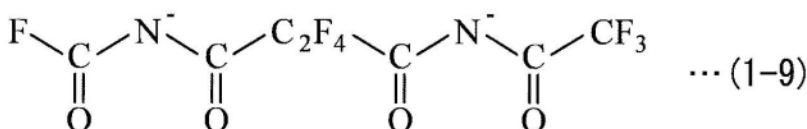
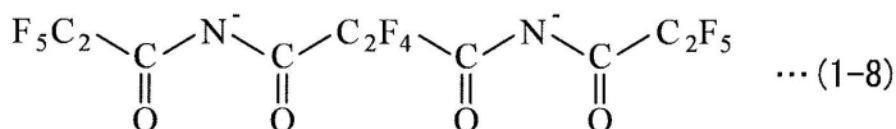
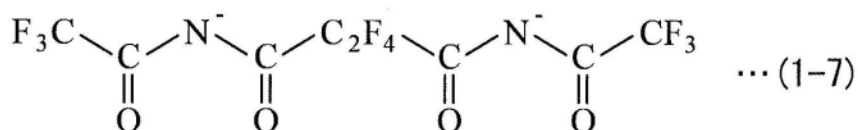
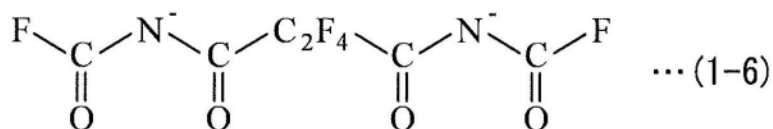
[0053] W、X、Y以及Z只要分别是羰基、亚磺酰基以及磺酰基中的任一种即可,没有特别限定。即,W~Z各自可以是彼此相同的基团,也可以是彼此不同的基团。当然,也可以是W~Z中的任意两个彼此相同的基团,也可以是W~Z中的任意三个是彼此相同的基团。

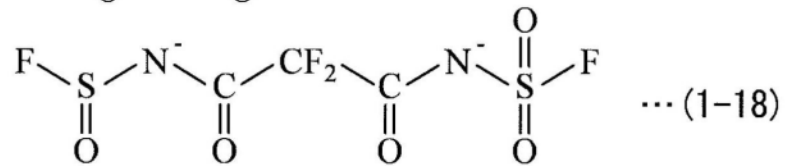
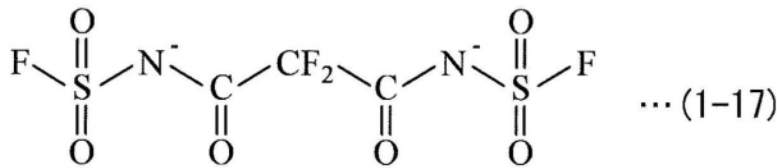
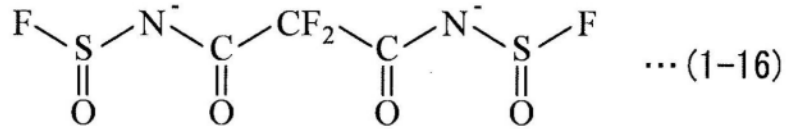
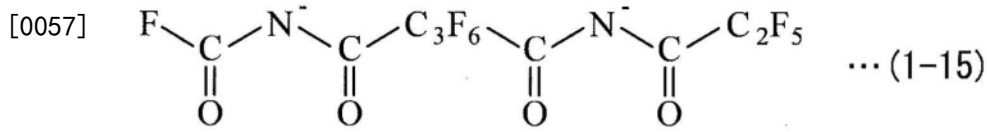
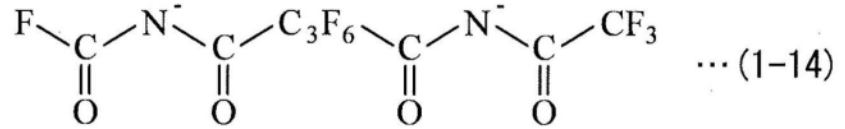
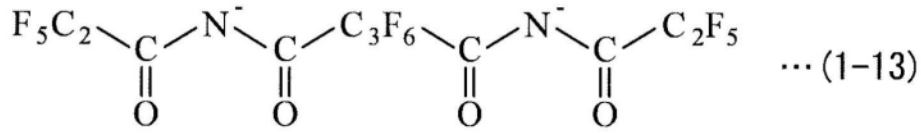
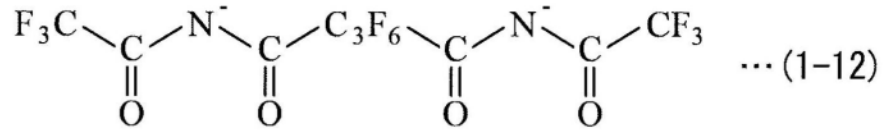
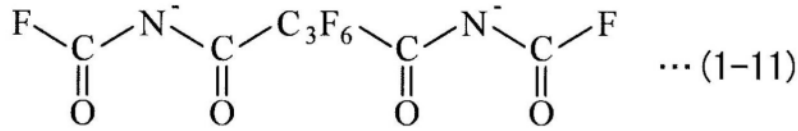
[0054] (阴离子的具体例子)

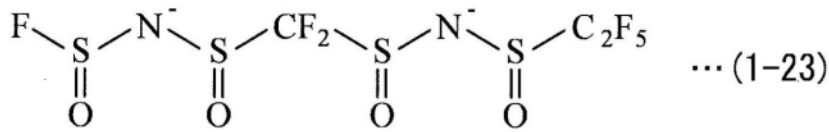
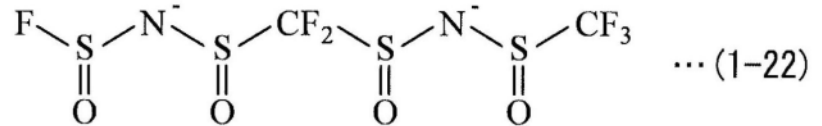
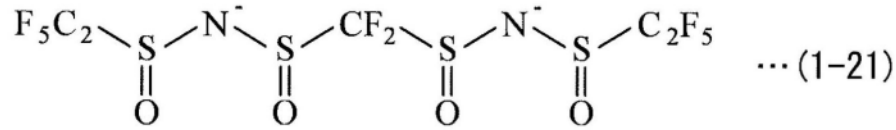
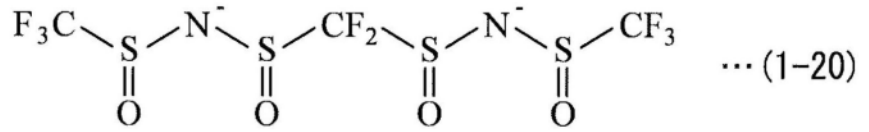
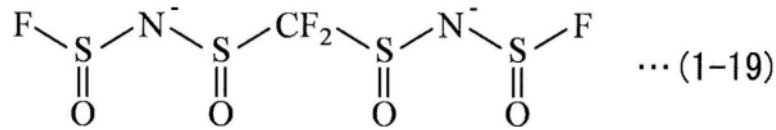
[0055] 酰亚胺阴离子的具体例子是分别由式(1-1)~式(1-56)表示的阴离子等。



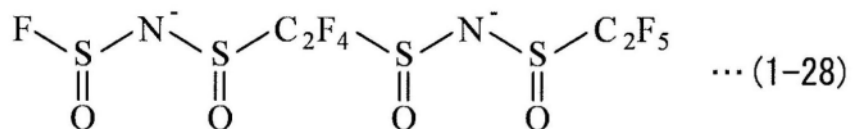
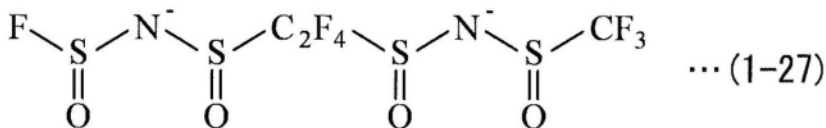
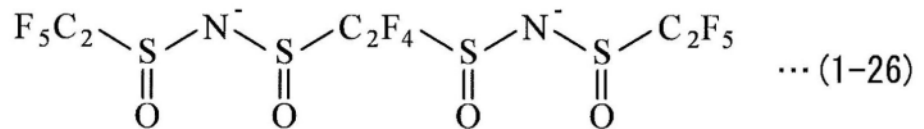
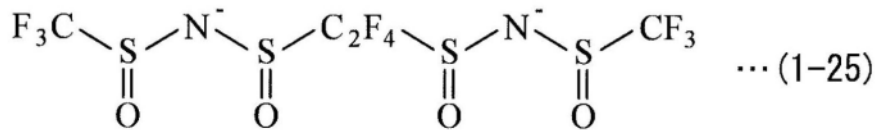
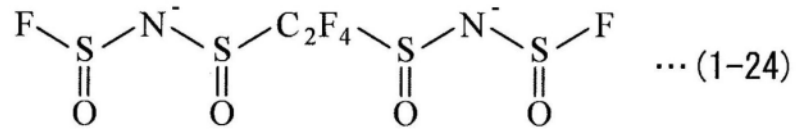
[0056]

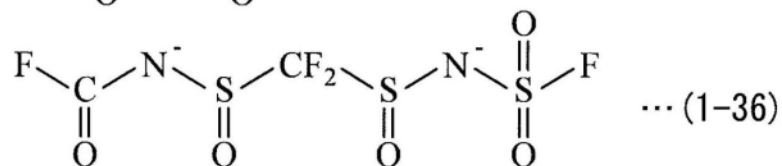
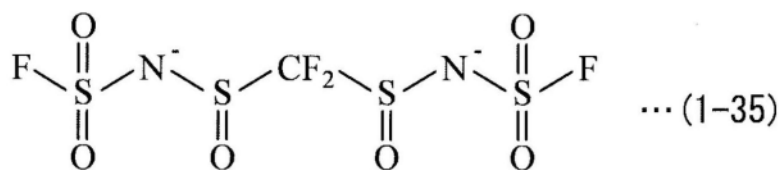
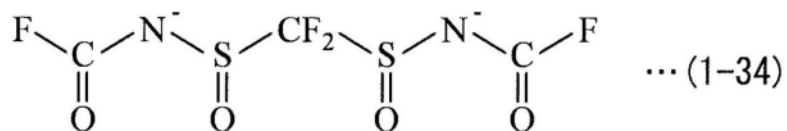
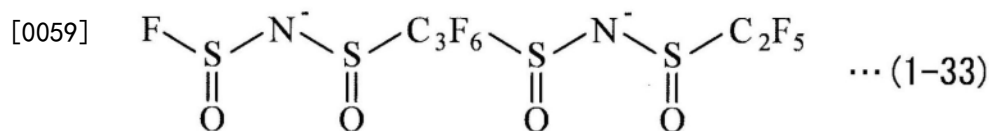
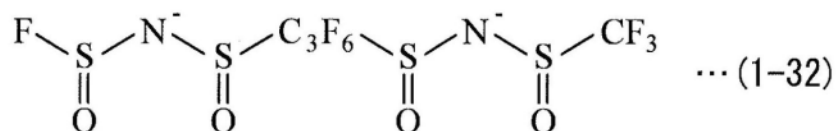
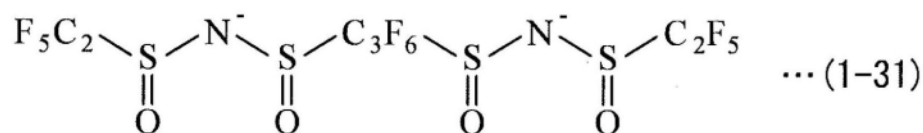
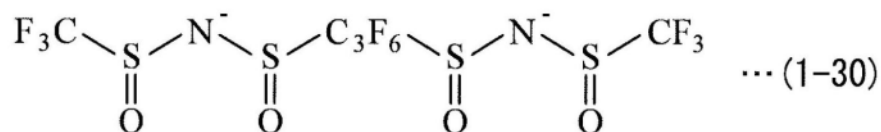
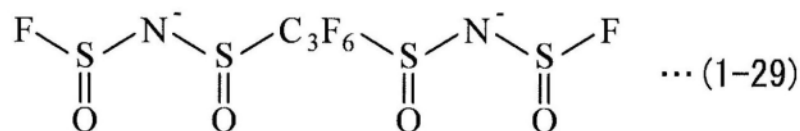


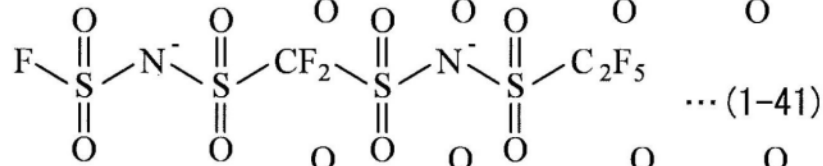
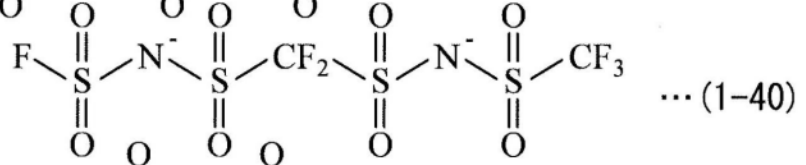
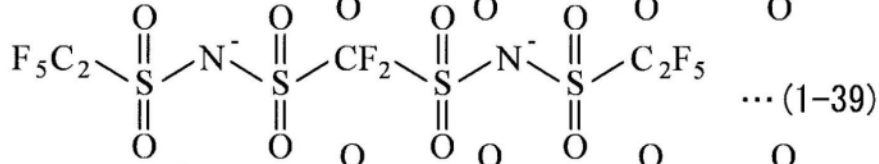
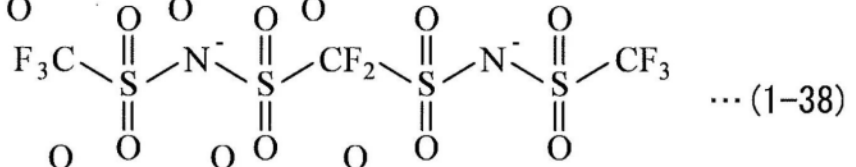
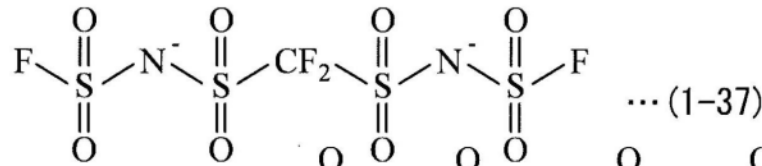




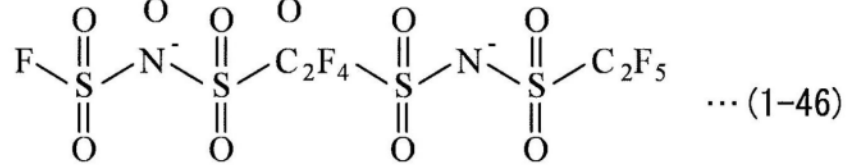
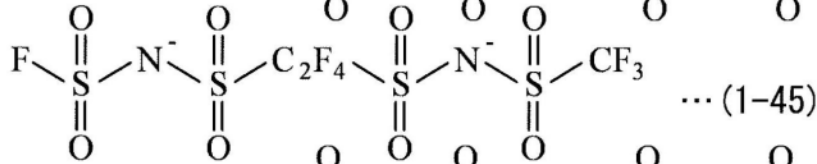
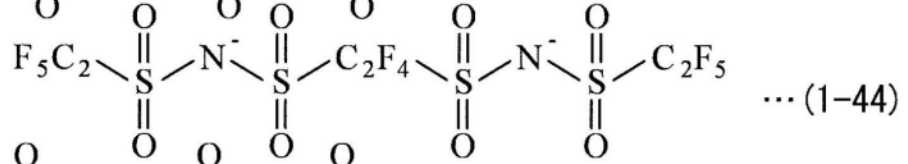
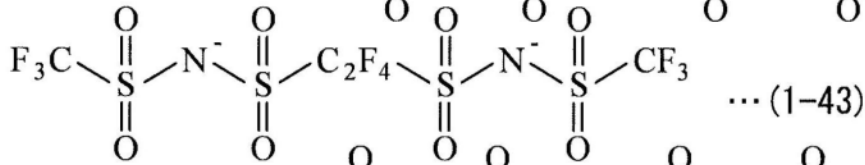
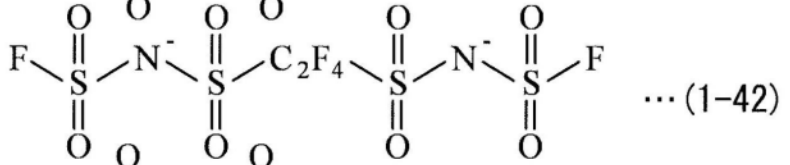
[0058]

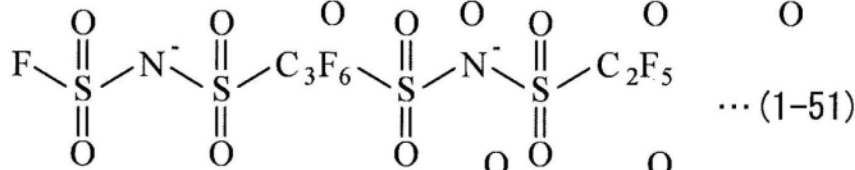
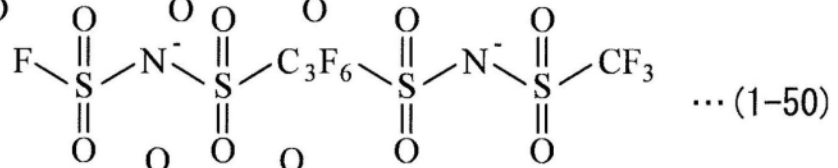
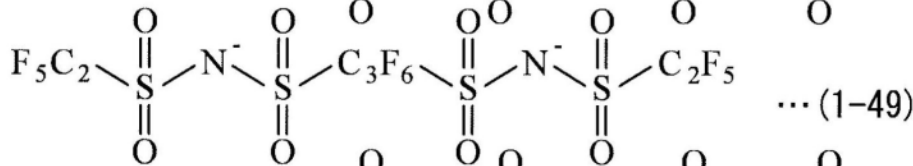
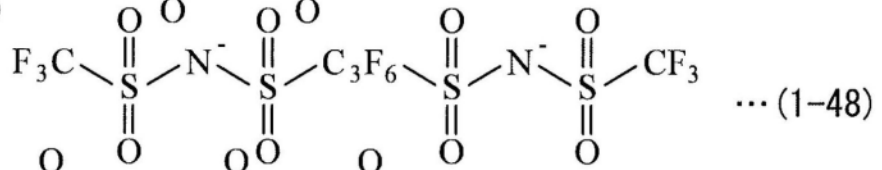
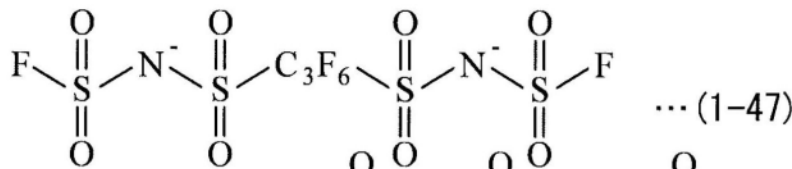




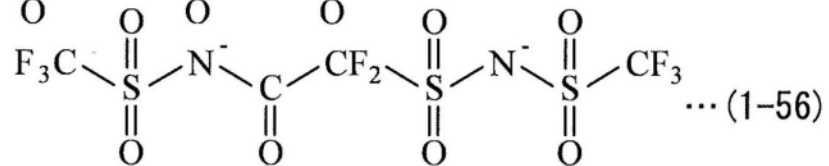
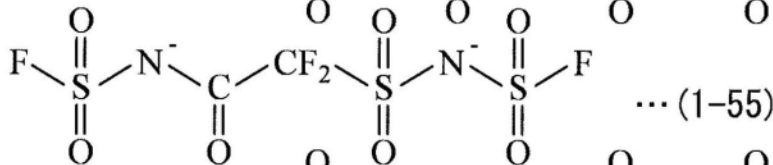
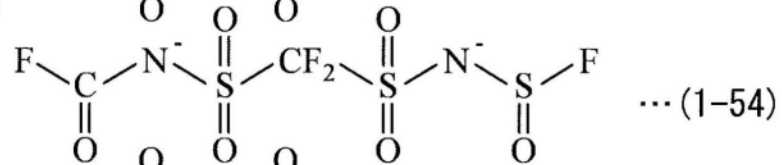
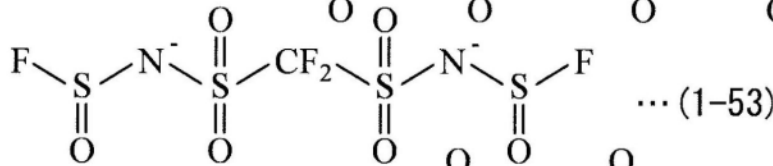
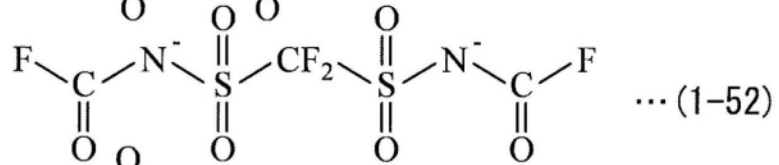


[0060]





[0061]



[0062] (阳离子)

[0063] 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。这是因为在使用了电解液的二次电池中可以得到高电压。

[0064] 轻金属离子的种类没有特别限定,具体而言,轻金属离子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,轻金属离子的种类也可以是铝离子等。

[0065] 其中,轻金属离子优选包含锂离子。这是因为在使用了电解液的二次电池中,可以

得到足够高的电压。

[0066] (含量)

[0067] 电解液中的电解质盐的含量没有特别限定,因此能够任意设定。其中,电解质盐的含量相对于溶剂优选为 $0.20\text{mol/kg} \sim 2.00\text{mol/kg}$ 。这是因为可以得到高离子传导性。

[0068] [溶剂]

[0069] 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。

[0070] 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。

[0071] 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。

[0072] 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。

[0073] 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。

[0074] [其他电解质盐]

[0075] 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。这是因为在正极以及负极各自的表面附近阳离子的移动速度进一步提高,并且在电解液的液体中阳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,因此能够任意设定。

[0076] 其他电解质盐的种类没有特别限定,具体而言,其他电解质盐是锂盐等轻金属盐。另外,上述的电解质盐不包括在此说明的锂盐中。

[0077] 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($\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$)、双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、三(三氟甲烷磺酰基)甲基化锂($\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$)、双(草酸)硼酸锂($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$)、二氟草酸硼酸锂($\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$)、二氟二(草酸)硼酸锂($\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$)、四氟草酸磺酸锂($\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$)、单氟磷酸锂(Li_2PFO_3)以及二氟磷酸锂(LiPF_2O_2)等。

[0078] 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。这是因为在正极以及负极中的每一个的表面附近阳离子的移动速度充分提高,并且在电解液的液体中阳离子的移动速度也充分提高。

[0079] [添加剂]

[0080] 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,在使用了电解液的二次电池的充放电时,在正极以及负极中的每一个的表面上形成源自添加剂的覆膜,因此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。

[0081] 添加剂的种类没有特别限定,具体而言,添加剂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。

[0082] (不饱和环状碳酸酯)

[0083] 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。

[0084] (氟化环状碳酸酯)

[0085] 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。

[0086] (磺酸酯)

[0087] 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-丁烷磺内酯以及甲烷磺酰丙基酯等。环状二磺酸酯的具体例子是甲基二磺酸乙二醇脂(cyclodisone)等。

[0088] (二羧酸酐)

[0089] 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。

[0090] (二磺酸酐)

[0091] 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。

[0092] (硫酸酯)

[0093] 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 dioxide))等。

[0094] (腈化合物)

[0095] 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、苜腈、邻苯二甲腈、丁二腈、戊二腈、己二腈、癸二腈、1,3,6-己三腈、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(cyclopentanecarbonitrile)、1,3,5-环己烷三腈以及1,3-双(二氰亚甲基)茛满(1,3-bis(dicyanomethylidene)indan)等。

[0096] (异氰酸酯化合物)

[0097] 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。

[0098] <1-2. 制造方法>

[0099] 在制造电解液的情况下,向溶剂中加入电解质盐。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。

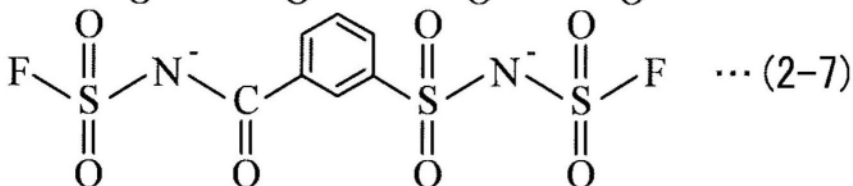
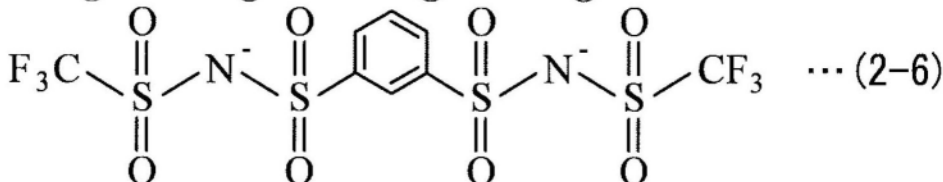
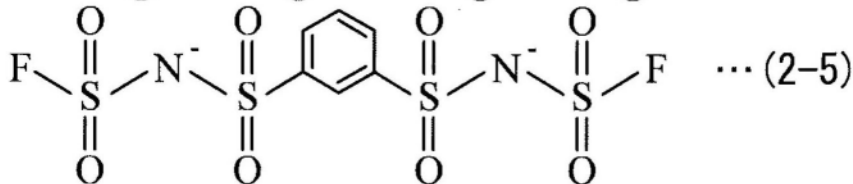
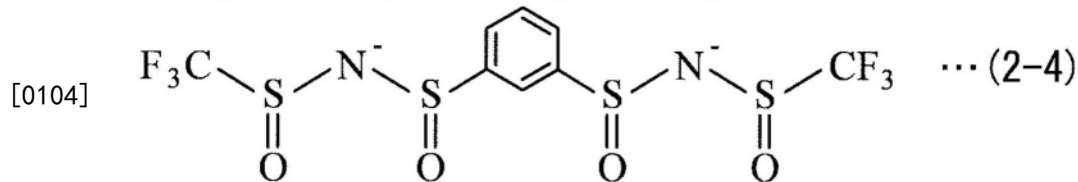
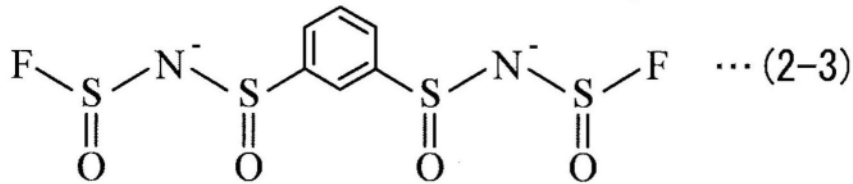
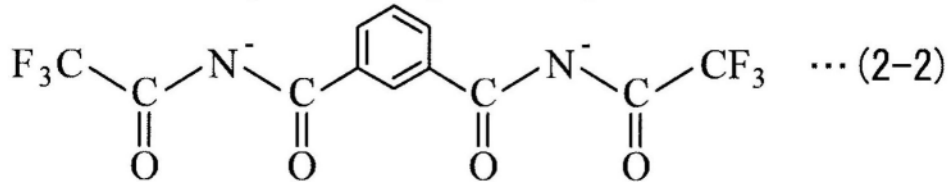
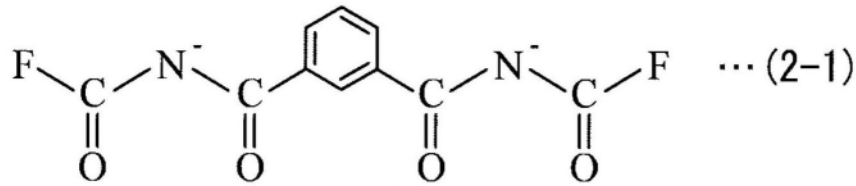
[0100] <1-3. 作用以及效果>

[0101] 根据该电解液,该电解液包含电解质盐,该电解质盐包含酰亚胺阴离子。

[0102] 在该情况下,与电解质盐包含其他阴离子的情况相比,如上所述,在使用了电解液的二次电池中,可以抑制该电解液的分解反应,并且阳离子的移动速度提高。因此,在使用了电解液的二次电池中,能够得到优异的电池特性。

[0103] 需要说明的是,上述的“其他阴离子”是不属于酰亚胺阴离子的六氟磷酸根离子

(PF₆⁻)等。另外,“其他阴离子”是不属于酰亚胺阴离子,但与该酰亚胺阴离子类似的阴离子,具体而言,是分别由式(2-1)~式(2-7)表示的阴离子等。



[0105] 式(2-1)以及式(2-2)分别所示的阴离子中,在R1以及R2分别是氟基以及氟化烷基中的任一种,并且W~Z分别是羰基的情况下,R3是亚苯基。

[0106] 式(2-3)以及式(2-4)分别所示的阴离子中,在R1以及R2分别是氟基以及氟化烷基中的任一种,并且W~Z分别是亚磺酰基的情况下,R3是亚苯基。

[0107] 式(2-5)以及式(2-6)分别所示的阴离子中,在R1以及R2分别是氟基以及氟化烷基中的任一种,并且W~Z分别是磺酰基的情况下,R3是亚苯基。

[0108] 式(2-7)所示的阴离子中,在R1以及R2分别是氟基,W、Y以及Z分别是磺酰基,X是羰基的情况下,R3是亚苯基。

[0109] 特别是,如果电解质盐包含轻金属离子作为阳离子,在使用了电解质盐的二次电

池中可以得到高电压,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。

[0110] 另外,如果电解质盐的含量相对于溶剂为 $0.20\text{mol/kg} \sim 2.00\text{mol/kg}$,则可以得到高离子传导性,因此能够得到更高的效果。

[0111] 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,则在使用了该电解液的二次电池中可以抑制电解液的分解反应,因此能够得到更高的效果。

[0112] 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一种或两种以上作为其他电解质盐,则阳离子的移动速度进一步提高,因此能够得到更高的效果。

[0113] <2.二次电池>

[0114] 接着,关于使用了上述的电解液的二次电池进行说明。

[0115] 在此说明的二次电池是利用电极反应物质的嵌入脱嵌得到电池容量的二次电池,具备正极、负极以及电解液。

[0116] 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。

[0117] 电极反应物质的种类没有特别限定,但具体而言,电极反应物质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。

[0118] 以下,以电极反应物质是锂的情况为例。利用锂的嵌入脱嵌可以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。

[0119] <2-1.结构>

[0120] 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。

[0121] 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。

[0122] [外包装膜以及密封膜]

[0123] 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收纳在内部的状态下密封的袋状的结构。由此,外包装膜10收纳后述的正极21以及负极22和电解液。

[0124] 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上设置有用以收容电池元件20的凹陷部10U(所谓的深拉伸部)。

[0125] 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。

[0126] 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。

[0127] 密封膜41插入外包装膜10与正极引线31之间,并且密封膜42插入外包装膜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。

[0128] 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,该聚烯烃是聚丙烯等。

[0129] 密封膜42除了是对于负极引线32具有密合性的密封部件以外,其结构与密封膜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。

[0130] [电池元件]

[0131] 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。

[0132] 该电池元件20是所谓的卷绕电极体。即,在电池元件20中,正极21以及负极22隔着隔膜23相互层叠,并且正极21、负极22以及隔膜23以作为沿着Y轴方向延伸的假想轴的卷绕轴P为中心卷绕。由此,正极21以及负极22隔着隔膜23相互对置地卷绕。

[0133] 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)具有由长轴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,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形状。

[0134] (正极)

[0135] 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。

[0136] 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,该金属材料的具体例子是铝等。

[0137] 正极活性物质层21B包含能够嵌入脱嵌锂的正极活性物质中的任意一种或两种以上。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。

[0138] 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,正极活性物质层21B也可以在正极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,但具体而言,是涂布法等中的任意一种或两种以上。

[0139] 正极活性物质的种类没有特别限定,具体而言,是含锂化合物等。该含锂化合物是与锂一起含有一种或两种以上的过渡金属元素作为构成元素的化合物,也可以进一步包含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,则没有特别限定,具体而言,其他元素是属于长周期型周期表中的第2族~第15族的元素。含锂化合物的种类没有特别限定,具体而言,含锂化合物是氧化物、磷酸化合物、硅酸化合物以及硼酸化合物等。

[0140] 氧化物的具体例子是 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.52}\text{Co}_{0.175}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.15}(\text{Mn}_{0.65}\text{Ni}_{0.22}\text{Co}_{0.13})\text{O}_2$ 以及 LiMn_2O_4 等。磷酸化合物的具体例子是 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、

$\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 以及 $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ 等。

[0141] 正极粘结剂包含合成橡胶以及高分子化合物等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。

[0142] 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。

[0143] (负极)

[0144] 如图2所示,负极22包括负极集电体22A以及负极活性物质层22B。

[0145] 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,该金属材料的具体例子是铜等。

[0146] 负极活性物质层22B包含能够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。

[0147] 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,负极活性物质层22B可以在负极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,但具体而言,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。

[0148] 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中的一方或双方等。这是因为可以得到高能量密度。碳材料的具体例子是易石墨化碳、难石墨化碳以及石墨(天然石墨以及人造石墨)等。金属系材料是含有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,该金属元素以及半金属元素的具体例子是硅以及锡中的一方或双方等。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 ($0 < x \leq 2$, 或者 $0.2 < x < 1.4$) 等。

[0149] 关于负极粘结剂以及负极导电剂中的每一个的详细情况与关于正极粘结剂以及正极导电剂中的每一个的详细情况是同样的。

[0150] (隔膜)

[0151] 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,在防止该正极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。

[0152] (电解液)

[0153] 电解液浸渍在正极21、负极22以及隔膜23中的每一个中,具有上述的构成。即,电解液包含电解质盐,该电解质盐包含酰亚胺阴离子。

[0154] [正极引线以及负极引线]

[0155] 如图1所示,正极引线31是与正极21的正极集电体21A连接的正极端子,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,该金属材料的具体例子是铝等。正极引线31的形状没有特别限定,但具体而言,正极引线31是薄板状以及网状等中的任一种。

[0156] 如图1所示,负极引线32是与负极22的负极集电体22A连接的负极端子,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,该金属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的形狀的详细情况与关于正极引线31的形狀的详细情况是同样的。

[0157] <2-2.动作>

[0158] 在二次电池充电时,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,该锂经由电解液嵌入到正极21中。在这些充电时以及放电时,锂以离子状态被嵌入以及脱嵌。

[0159] <2-3.制造方法>

[0160] 在制造二次电池的情况下,通过以下说明的一例的步骤,制作正极21以及负极22中的每一个,并且在使用该正极21和负极22以及电解液组装了二次电池之后,进行该二次电池的穩定化处理。需要说明的是,制备电解液的步骤如上所述。

[0161] [正极的制作]

[0162] 首先,将正极活性物质、正极粘结剂以及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。该溶剂可以是水性溶剂,也可以是有机溶剂。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,在正极集电体21A的两面上形成正极活性物质层21B,从而制成正极21。

[0163] [负极的制作]

[0164] 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。

[0165] [二次电池的组装]

[0166] 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。

[0167] 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。

[0168] 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,由此将卷绕体收纳在袋状的外包装膜10的内部。

[0169] 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。

[0170] 由此,电解液浸渍到卷绕体中,从而制作了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。

[0171] [二次电池的安定化]

[0172] 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学安定化。由此,完成二次电池。

[0173] <2-4.作用以及效果>

[0174] 根据该二次电池,该二次电池具备电解液,该电解液具有上述的构成。因此,由于上述的理由,能够得到优异的电池特性。

[0175] 特别是,如果二次电池是锂离子二次电池,则利用锂的嵌入脱嵌可以稳定地得到充分的电池容量,因此能够得到更高的效果。

[0176] 关于该二次电池的其他作用以及效果与关于上述的电解液的其他作用以及效果是同样的。

[0177] <3.变形例>

[0178] 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,以下说明的一系列变形例也可以相互组合。

[0179] [变形例1]

[0180] 使用了作为多孔质膜的隔膜23。然而,虽然没有具体图示,但是也可以使用包括高分子化合物层的层叠型的隔膜。

[0181] 具体而言,层叠型的隔膜包括具有一对面对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学安定性。

[0182] 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种绝缘性粒子中的任意一种或两种以上。这是因为在二次电池发热时多种绝缘性粒子促进散热,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中的一方或双方。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。

[0183] 在制作层叠型的隔膜的情况下,在制备了包含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种绝缘性粒子。

[0184] 即使在使用了该层叠型的隔膜的情况下,锂离子也能够于正极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。

[0185] [变形例2]

[0186] 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。

[0187] 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以及电解质层被卷绕。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。

[0188] 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。

[0189] 即使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。

[0190] <4. 二次电池的用途>

[0191] 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。

[0192] 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工业用的电池系统等电力存储系统。在这些用途中,可以使用一个二次电池,也可以使用多个二次电池。

[0193] 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。在家用的电力存储系统中,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。

[0194] 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。

[0195] 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一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。

[0196] 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,并且包括正极端子53、负极端子54以及温度检测端子55。

[0197] 电源51包括一个二次电池。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,因此能够充放电。电路基板52包括控制部56、开关57、PTC元件58和温度检测部59。另外,也可以省略PTC元件58。

[0198] 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。

[0199] 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 $4.20V \pm 0.05V$,并且过放电检测电压没有特别限定,具体而言为

2.40V±0.1V。

[0200] 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。

[0201] 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。

[0202] 实施例

[0203] 关于本技术的实施例进行说明。

[0204] <实施例1~19以及比较例1~16>

[0205] 如以下说明的那样,在制作了二次电池之后,评价了该二次电池的电池特性。

[0206] [二次电池的制作]

[0207] 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)。

[0208] (正极的制作)

[0209] 首先,使91质量份的正极活性物质($\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.14}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$)、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,由此制成正极合剂。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=12 μm 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,制作了正极21。

[0210] (负极的制作)

[0211] 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,由此制成负极合剂。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=15 μm 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,制作了负极22。

[0212] (电解液的制备)

[0213] 首先,准备了溶剂。作为该溶剂,使用了作为环状碳酸酯的碳酸亚乙酯(EC)以及碳酸亚丙酯(PC)、作为链状羧酸酯的丙酸丙酯(PrPr)和作为内酯的 γ -丁内酯(GBL)。溶剂的混合比(重量%)如表1以及表2所示。

[0214] 接下来,将电解质盐添加到溶剂中,然后搅拌该溶剂。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(1-1)所示的酰亚胺阴离子、式(1-37)所示的酰亚胺阴离子、式(1-55)所示的酰亚胺阴离子。电解质盐相对于溶剂的含量(mol/kg)如表1以及表2所示。

[0215] 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。

[0216] 需要说明的是,为了进行比较,如表2所示,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。另外,为了进行比较,如表2以及表3所示,除了使用了式(2-1)、式(2-5)以及式(2-7)中的任一个所示的阴离子作为阴离子以外,通过同样的步骤制备了电解液。

[0217] (二次电池的组装)

[0218] 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。

[0219] 接下来,使正极21以及负极22隔着隔膜23(厚度=15 μm 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,通过使用压力机对卷绕体进行冲压,成型为扁平形状的卷绕体。

[0220] 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=30 μm 的聚丙烯膜)、金属层(厚度=40 μm 的铝箔)、表面保护层(厚度=25 μm 的尼龙膜)的铝层压膜。

[0221] 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=5 μm 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=5 μm 的聚丙烯膜)插入到外包装膜10与负极引线32之间。由此,电解液浸渍到卷绕体中,从而制作了电池元件20。

[0222] 因此,电池元件被封入外包装膜10的内部,从而组装了二次电池。

[0223] (二次电池的稳定化)

[0224] 在常温环境中(温度=23 $^{\circ}\text{C}$)使二次电池进行充放电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4.1V,然后以该4.1V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。

[0225] 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在电化学方面稳定化。从而,完成了层压膜型的二次电池。

[0226] 需要说明的是,在二次电池完成后,使用高频感应耦合等离子体(Inductively Coupled Plasma (ICP))发射光谱分析法分析了电解液。其结果是,确认了溶剂的种类以及混合比(重量%)、电解质盐(阳离子以及阴离子)的种类以及含量(mol/kg)如表1~表3所示。

[0227] [电池特性的评价]

[0228] 评价了电池特性,得到表1~表3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。

[0229] (高温循环特性)

[0230] 首先,在高温环境中(温度=60 $^{\circ}\text{C}$)使二次电池进行充放电,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。

[0231] 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相同。

[0232] 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) $\times 100$ 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。

[0233] (高温保存特性)

[0234] 首先,在常温环境中(温度=23°C)使二次电池进行充放电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。

[0235] 接下来,在相同环境下使二次电池进行充电,由此在高温环境中(温度=80°C)保存处于充电状态的二次电池(保存时间=10天),然后在常温环境下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。

[0236] 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) $\times 100$ 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容量维持率。

[0237] (低温负荷特性)

[0238] 首先,在常温环境中(温度=23°C)使二次电池进行充放电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。

[0239] 接下来,在低温环境中(温度=-10°C)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。

[0240] 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) $\times 100$ 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。

[0241] [表1]

[0242]

	电解液				循环 维持率 (%)	保存 维持率 (%)	负荷 维持率 (%)	
	溶剂		电解质盐					
	种类	混合比 (重量%)	阳离子	阴离子				
实施例 1	EC+PC	50+50	Li ⁺	式 (1-37)	0.20 (mol/kg)	58	81	22
实施例 2	EC+PC	50+50	Li ⁺	式 (1-37)	0.50	70	83	27
实施例 3	EC+PC	50+50	Li ⁺	式 (1-37)	1.00	80	86	35
实施例 4	EC+PC	50+50	Li ⁺	式 (1-37)	2.00	78	83	52
实施例 5	EC+PrPr	50+50	Li ⁺	式 (1-37)	1.00	82	86	47
实施例 6	EC+PrPr	30+70	Li ⁺	式 (1-37)	1.00	82	87	52
实施例 7	EC+PrPr	60+40	Li ⁺	式 (1-37)	1.00	80	83	39
实施例 8	EC+PC+PrPr	30+30+40	Li ⁺	式 (1-37)	1.00	82	88	45
实施例 9	EC+PC+PrPr	25+25+50	Li ⁺	式 (1-37)	1.00	82	89	49
实施例 10	EC+PC+PrPr	15+15+70	Li ⁺	式 (1-37)	1.00	82	89	52
实施例 11	EC+GBL	30+70	Li ⁺	式 (1-37)	1.00	76	81	52
实施例 12	EC+PC	50+50	Li ⁺	式 (1-1)	1.00	76	85	30
实施例 13	EC+PrPr	30+70	Li ⁺	式 (1-1)	1.00	79	85	47
实施例 14	EC+PC+PrPr	30+30+40	Li ⁺	式 (1-1)	1.00	79	86	40
实施例 15	EC+GBL	30+70	Li ⁺	式 (1-1)	1.00	73	79	47

[0243]

[表2]

[0244]

	电解液				循环 维持率 (%)	保存 维持率 (%)	负荷 维持率 (%)
	溶剂		电解质盐				
	种类	混合比 (重量%)	阳离子	阴离子			
实施例 16	EC+PC	50+50	Li ⁺	式 (1-55)	1.00	73	29
实施例 17	EC+PrPr	30+70	Li ⁺	式 (1-55)	1.00	74	42
实施例 18	EC+PC+PrPr	30+30+40	Li ⁺	式 (1-55)	1.00	74	37
实施例 19	EC+GBL	30+70	Li ⁺	式 (1-55)	1.00	70	42
比较例 1	EC+PC	50+50	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1.00	52	10
比较例 2	EC+PrPr	30+70	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1.00	53	40
比较例 3	EC+PC+PrPr	30+30+40	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1.00	53	30
比较例 4	EC+GBL	30+70	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1.00	32	35
比较例 5	EC+PC	50+50	Li ⁺	式 (2-1)	1.00	35	8
比较例 6	EC+PrPr	30+70	Li ⁺	式 (2-1)	1.00	37	40
比较例 7	EC+PC+PrPr	30+30+40	Li ⁺	式 (2-1)	1.00	37	31
比较例 8	EC+GBL	30+70	Li ⁺	式 (2-1)	1.00	15	36
比较例 9	EC+PC	50+50	Li ⁺	式 (2-5)	1.00	30	6
比较例 10	EC+PrPr	30+70	Li ⁺	式 (2-5)	1.00	32	34
比较例 11	EC+PC+PrPr	30+30+40	Li ⁺	式 (2-5)	1.00	32	26
比较例 12	EC+GBL	30+70	Li ⁺	式 (2-5)	1.00	10	29

[0245]

[表3]

[0246]

	电解液				循环维持率 (%)	保存维持率 (%)	负荷维持率 (%)	
	溶剂		电解质盐					
	种类	混合比 (重量%)	阳离子	阴离子				
比较例 13	EC+PC	50+50	Li ⁺	式 (2-7)	1.00	32	43	6
比较例 14	EC+PrPr	50+50	Li ⁺	式 (2-7)	1.00	34	45	36
比较例 15	EC+PC+PrPr	30+30+40	Li ⁺	式 (2-7)	1.00	34	45	28
比较例 16	EC+GBL	30+70	Li ⁺	式 (2-7)	1.00	12	35	31

[0247] [考察]

[0248] 如表1~表3所示,循环维持率、保存维持率以及负荷维持率分别根据电解液的构成而大幅变动。

[0249] 具体而言,在电解质盐不包含酰亚胺阴离子的情况下(比较例1~4),循环维持率、保存维持率以及负荷维持率均减少。

[0250] 另外,在电解质盐包含类似于酰亚胺阴离子的阴离子的情况下(比较例5~16)同样地,循环维持率、保存维持率以及负荷维持率均减少。

[0251] 另一方面,在电解质盐包含酰亚胺阴离子的情况下(实施例1~19),循环维持率、保存维持率以及负荷维持率均增加。

[0252] 无论溶剂的构成(种类以及混合比)如何,都得到了上述的倾向,即循环维持率、保存维持率以及负荷维持率随着使用酰亚胺阴离子均增加的倾向。

[0253] 特别是,在电解质盐包含酰亚胺阴离子的情况下(实施例1~19),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 $0.20\text{mol/kg} \sim 2.00\text{mol/kg}$ 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。

[0254] <实施例20~37>

[0255] 除了如表4以及表5所示,将添加剂以及其他电解质盐中的任一种添加至电解液中以外,通过与实施例3同样的步骤,在制作了二次电池之后评价了电池特性。

[0256] 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),以及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)。

[0257] 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)。

[0258] 电解液中的添加剂以及其他电解质盐各自的含量(重量%)如表4以及表5所示。在该情况下,在二次电池完成后,使用ICP发射光谱分析法分析电解液,由此确认了添加剂以及其他电解质盐各自的含量如表4以及表5所示。

[0259] [表4]

[0260]

	电解液										循环 维持率 (%)	保存 维持率 (%)	负荷 维持率 (%)	
	溶剂			电解质盐			添加剂		含量 (mol/kg)	种类				含量 (重量%)
	种类	混合比 (重量%)		阳离子	阴离子	含量 (mol/kg)	种类	含量 (重量%)						
		EC+PC	50+50											
实施例 20	EC+PC	50+50	Li ⁺	式 (1-37)	1.00	VC	1.00	84	88	35				
实施例 21	EC+PC	50+50	Li ⁺	式 (1-37)	1.00	VEC	1.00	82	88	35				
实施例 22	EC+PC	50+50	Li ⁺	式 (1-37)	1.00	MEC	1.00	82	88	35				
实施例 23	EC+PC	50+50	Li ⁺	式 (1-37)	1.00	FEC	5.00	86	88	35				
实施例 24	EC+PC	50+50	Li ⁺	式 (1-37)	1.00	DFEC	5.00	83	88	35				
实施例 25	EC+PC	50+50	Li ⁺	式 (1-37)	1.00	PS	1.00	82	89	35				
实施例 26	EC+PC	50+50	Li ⁺	式 (1-37)	1.00	PRS	1.00	82	89	35				
实施例 27	EC+PC	50+50	Li ⁺	式 (1-37)	1.00	CD	1.00	82	88	36				
实施例 28	EC+PC	50+50	Li ⁺	式 (1-37)	1.00	SA	0.50	82	88	35				
实施例 29	EC+PC	50+50	Li ⁺	式 (1-37)	1.00	PSAH	0.50	82	90	40				
实施例 30	EC+PC	50+50	Li ⁺	式 (1-37)	1.00	DTD	0.50	82	89	38				
实施例 31	EC+PC	50+50	Li ⁺	式 (1-37)	1.00	SN	1.00	82	88	35				
实施例 32	EC+PC	50+50	Li ⁺	式 (1-37)	1.00	HMI	1.00	80	88	35				

[0261]

[表5]

[0262]

	电解液										循环维持率 (%)	保存维持率 (%)	负荷维持率 (%)
	溶剂			电解质盐			其他电解质盐						
	种类	混合比 (重量%)		阳离子	阴离子	含量 (mol/kg)	种类	含量 (重量%)					
		EC	PC					种类	含量	重量%			
实施例 33	EC+PC	50+50	Li ⁺	式 (1-37)	1.00	LiPF ₆	1.00				82	88	37
实施例 34	EC+PC	50+50	Li ⁺	式 (1-37)	1.00	LiBF ₄	1.00				82	89	35
实施例 35	EC+PC	50+50	Li ⁺	式 (1-37)	1.00	LiFSI	1.00				81	89	37
实施例 36	EC+PC	50+50	Li ⁺	式 (1-37)	1.00	LiBOB	0.50				84	90	35
实施例 37	EC+PC	50+50	Li ⁺	式 (1-37)	1.00	LiPF ₂ O ₂	0.50				82	90	39

[0263] 如表1以及表4所示,在电解液包含添加剂的情况下(实施例20~32),与电解液不包含添加剂的情况(实施例1-3)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。

[0264] 另外,如表1以及表5所示,在电解液包含其他电解质盐的情况下(实施例33~37),

与电解液不包含其他电解质盐的情况下(实施例1-3)相比,循环维持率以及保存维持率分别增加,并且在一些情况下负荷维持率也增加。

[0265] [总结]

[0266] 由表1~表5所示的结果可知,如果电解液的电解质盐包含酰亚胺阴离子,则循环维持率、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,从而能够得到优异的电池特性。

[0267] 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。

[0268] 另外,关于电极反应物质是锂的情况进行了说明,但该电极反应物质没有特别限定。具体而言,如上所述,电极反应物质可以是钠以及钾等其他碱金属,也可以是铍、镁以及钙等碱土类金属。此外,电极反应物质可以是铝等其他轻金属。

[0269] 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在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。

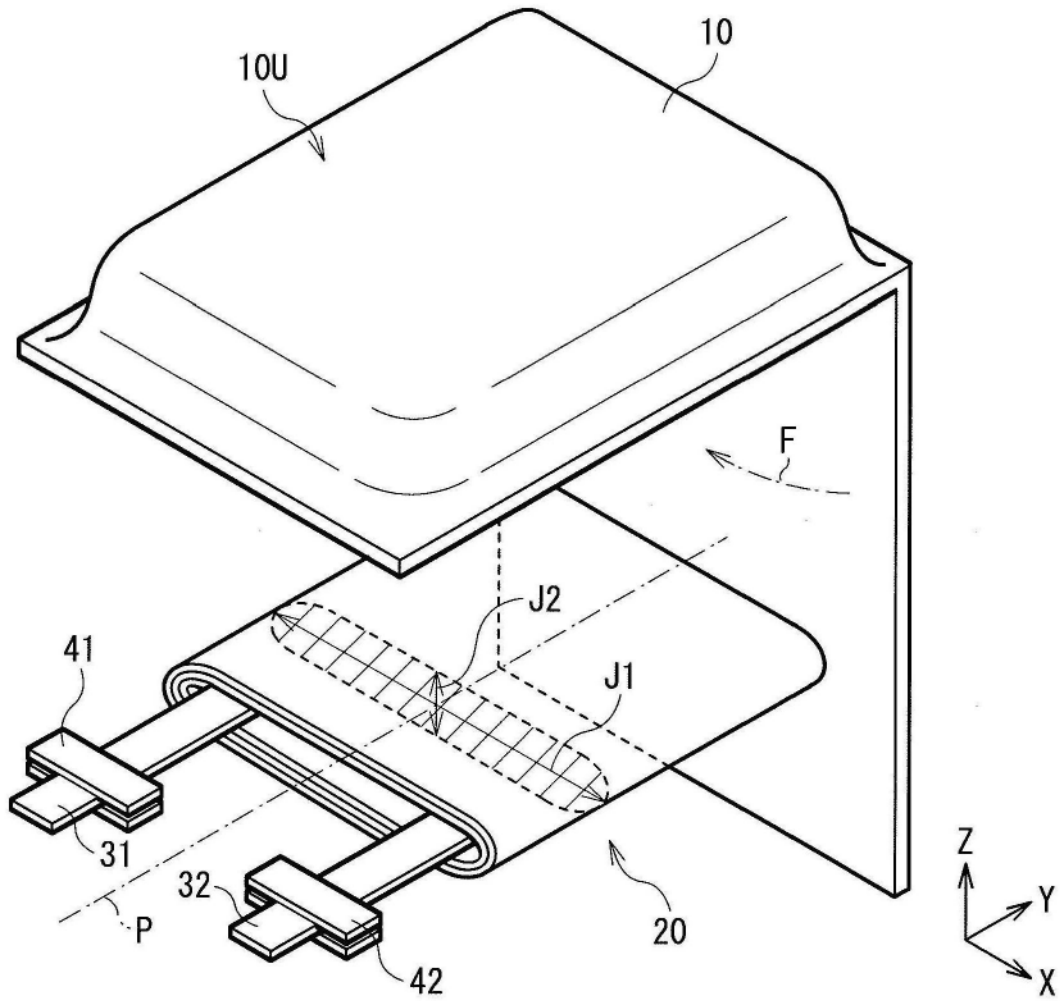


图1

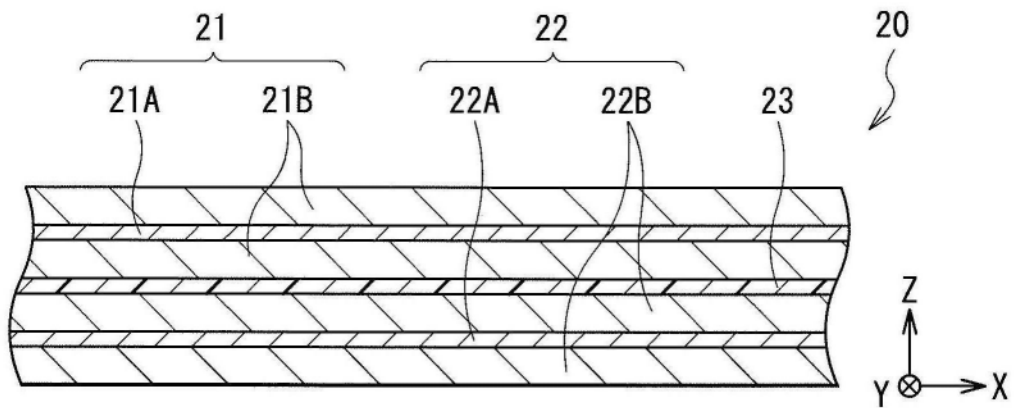


图2

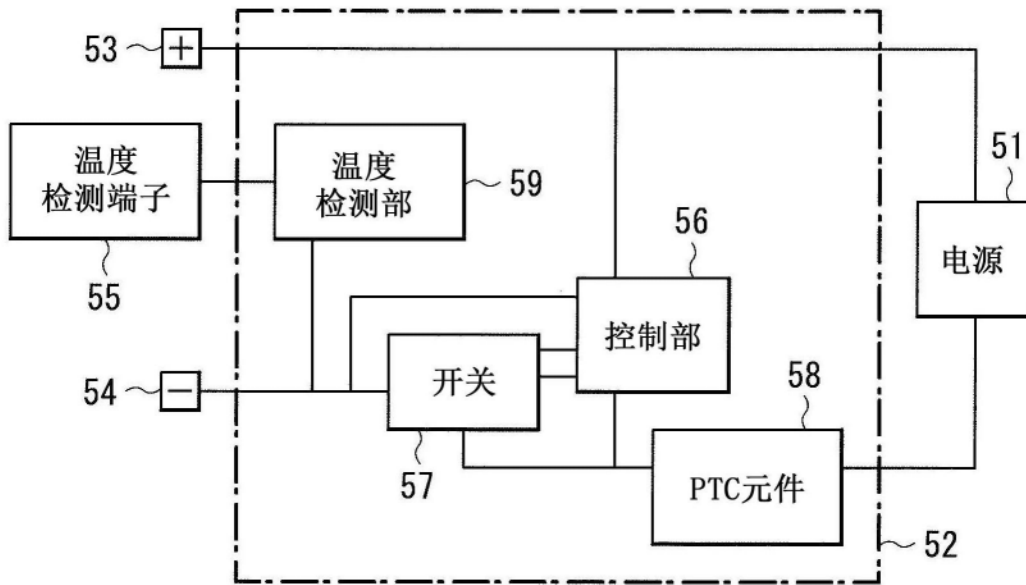


图3