



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106025335 B

(45)授权公告日 2018.11.30

(21)申请号 201610185060.4

(22)申请日 2016.03.29

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106025335 A

(43)申请公布日 2016.10.12

(30)优先权数据
2015-073201 2015.03.31 JP

(73)专利权人 丰田自动车株式会社
地址 日本爱知县

(72)发明人 山崎裕司 桥本达也

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247
代理人 徐国栋 林柏楠

(51)Int.Cl.

H01M 10/0525(2010.01)

H01M 10/0567(2010.01)

H01M 10/058(2010.01)

(56)对比文件

CN 101355146 A,2009.01.28,
JP 特开2012-94454 A,2012.05.17,
CN 102754268 A,2012.10.24,
US 2012/0308881 A1,2012.12.06,

审查员 焦玉娜

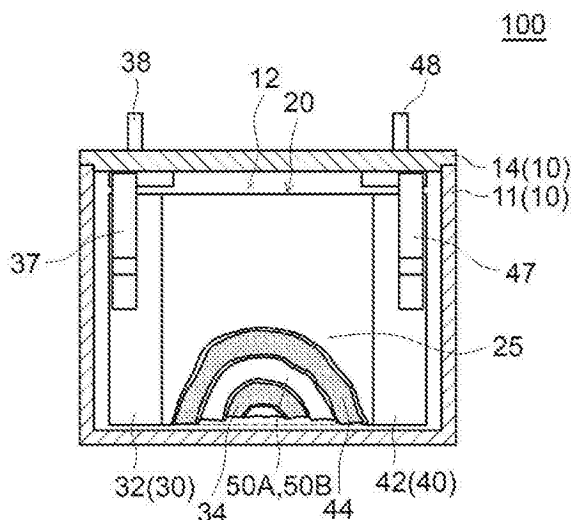
权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54)发明名称

锂二次电池及其制造方法

(57)摘要

提供制造锂二次电池的方法。该方法包括：制备包含正极混合物层、包含负极混合物层的负极和非水电解质的步骤；和将正极、负极和非水电解质容纳在电池盒中的步骤。非水电解质包含由下式(I) $LiO_3S-R-SO_3Li$ (其中R表示具有1-10个碳原子的线性烷基团)表示的化合物(I)。当负极混合物层的BET比表面积由 $X(m^2/g)$ 表示时以及当化合物(I)的添加量相对于非水电解质的总量由 $Y(质量\%)$ 表示时,满足以下关系： $3 \leq X \leq 4.3, 0.2 \leq Y \leq 0.4$ 且 $(Y/X) \leq 0.093$ 。



1. 制造锂二次电池的方法,所述方法包括:

制备包含正极混合物层的正极、包含负极混合物层的负极和非水电解质;和

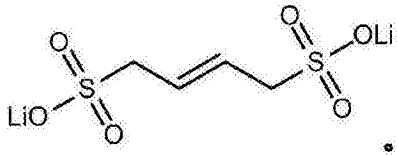
将正极、负极和非水电解质容纳在电池盒中,其特征在于:

非水电解质包含由 $\text{LiO}_3\text{S-R-SO}_3\text{Li}$ 表示的化合物,

R表示具有1-10个碳原子的线性烃基团,且

当负极混合物层的颗粒负极活性材料的BET比表面积由 $X \text{ m}^2/\text{g}$ 表示时以及当化合物的添加量相对于非水电解质的总量由Y质量%表示时,满足以下关系: $3 \leq X \leq 4.3, 0.2 \leq Y \leq 0.4$ 且 $(Y/X) \leq 0.093$ 。

2. 根据权利要求1的方法,其中化合物由下式表示:



3. 锂二次电池,其包含:

含有正极混合物层的正极;

含有负极混合物层的负极;

容纳正极和负极的电池盒;和

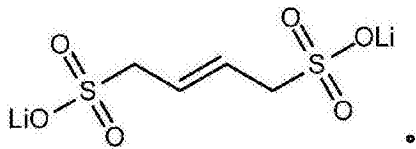
容纳在电池盒中的非水电解质,其特征在于:

非水电解质包含由 $\text{LiO}_3\text{S-R-SO}_3\text{Li}$ 表示的化合物(I),

R表示具有1-10个碳原子的线性烃基团,且

当负极混合物层的颗粒负极活性材料的BET比表面积由 $X \text{ m}^2/\text{g}$ 表示时以及当化合物的添加量相对于容纳在电池盒中的非水电解质的总量由Y质量%表示时,满足以下关系: $3 \leq X \leq 4.3, 0.2 \leq Y \leq 0.4$ 且 $(Y/X) \leq 0.093$ 。

4. 根据权利要求3的锂二次电池,其中化合物由下式表示:



锂二次电池及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂二次电池。具体而言,本发明涉及可应用于车载电源的锂二次电池及其制造方法。

背景技术

[0002] 当将锂二次电池初始充电时,一部分非水电解质分解,使得在负极的表面上形成包含非水电解质的分解产物的保护膜(固体电解质界面膜;SEI膜)。由于SEI膜,负极与非水电解质之间的界面稳定化,因此可改进电池的耐久性(例如循环特性)。涉及该结构的现有技术文件的实例包括日本专利申请公开No.2011-187440(JP 2011-187440 A)和日本专利申请公开No.2009-026691(JP 2009-026691 A)。例如,JP 2011-187440 A描述了电池的耐久性可通过将含氟酸盐添加剂加入非水电解质中以及在负极表面上形成包含衍生自含氟酸盐的组分的SEI膜而改进。

[0003] 然而,根据本发明人的研究,在上述技术应用于要求长时间,例如经10年或更久的高输入和输出密度和高容量保持率的情况下,仍存在进一步改进的空间。即,当电池连续使用时,SEI膜可能劣化或者可能从负极表面上剥离,并且难以长时间稳定地保持SEI膜。新的SEI膜在SEI膜劣化的一部分上形成。此时,通常非水电解质被消耗,这可降低电池容量。因此,当电池的使用时间提高时,存在电阻提高或容量保持率降低的问题。另一方面,例如当设计电池使得抑制电阻的提高,可降低初始特性(例如初始电阻)。即,难以同时实现满意的初始特性和电池耐久性。

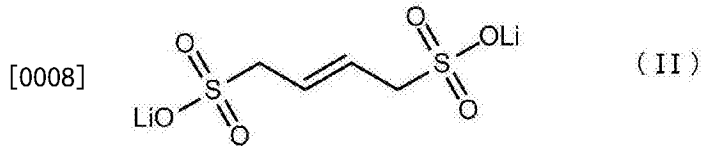
发明内容

[0004] 本发明提供能够长时间保持并显示满意的电池特性的锂二次电池。本发明还提供制造上述锂二次电池的优选方法。

[0005] 本发明人研究了在电极表面上形成具有低电阻和高耐久性的SEI膜的技术。作为深入研究的结果,完成了本发明。根据本发明的第一方面,提供制造锂二次电池的方法,所述方法包括:制备包含正极混合物层的正极,包含负极混合物层的负极,和非水电解质;将正极、负极和非水电解质容纳在电池盒中。非水电解质包含由下式(I) $\text{LiO}_3\text{S-R-SO}_3\text{Li}$ (其中R表示具有1-10个碳原子的线性烃基团)表示的化合物(I)。当负极混合物层的BET比表面积由 $X(\text{m}^2/\text{g})$ 表示时,以及当化合物(I)的添加量相对于非水电解质的总量(100质量%)由 $Y(\text{质量}\%)$ 表示时,满足以下关系: $3 \leq X \leq 4.3, 0.2 \leq Y \leq 0.4$ 且 $(Y/X) \leq 0.093$ 。

[0006] 根据上述结构,通常在初始充电和放电期间,在至少负极(优选正极和负极)的表面上适当地形成包含衍生自化合物(I)的组分的高质量SEI膜。SEI膜可包含:锂(Li)作为电荷载体流子;和衍生自磺酸结构的组分(例如含硫原子基团如磺酰基或磺酰氧基)。因此,实现具有低电阻和高耐久性的SEI膜,且电极与非水电解质之间的界面高度稳定化。因此,根据上述方法,可实现其中初始电池特性是满意的且其中甚至在长时间连续使用以后电阻的提高和容量保持率的降低是小的锂二次电池

[0007] 例如,优选化合物(I)为由下式(II)表示的2-丁烯-1,4-二磺酸二锂:



[0009] 根据本发明第二方面,提供锂二次电池,所述锂二次电池包含:含有正极混合物层的正极;含有负极混合物层的负极;容纳正极和负极的电池盒;和容纳在电池盒中的非水电解质。非水电解质(换言之,容纳在电池盒中的非水电解质;在下文中,其应当适用)包含由下式(I) $\text{LiO}_3\text{S-R-SO}_3\text{Li}$ (其中R表示具有1-10个碳原子的线性烃基团)表示的化合物(I)。当负极混合物层的BET比表面积由 $X(\text{m}^2/\text{g})$ 表示时以及当化合物(I)的添加量相对于容纳在电池盒中的非水电解质的总量(100质量%)由 $Y(\text{质量}\%)$ 表示时,满足以下关系: $3 \leq X \leq 4.3$, $0.2 \leq Y \leq 0.4$ 且 $(Y/X) \leq 0.093$ 。

[0010] 根据该结构,可将初始电阻抑制为低的。另外,可长时间保持并显示满意的电池特性(例如输入和输出密度或能量密度)。

[0011] 根据本发明,提供用于锂二次电池的非水电解质。非水电解质包含由下式(I) $\text{LiO}_3\text{S-R-SO}_3\text{Li}$ (其中R表示具有1-10个碳原子的线性烃基团)表示的化合物(I)。化合物(I)为例如2-丁烯-1,4-二磺酸二锂。化合物(I)的添加量相对于非水电解质的总量(100质量%)可以为例如0.2质量%至0.4质量%。根据非水电解质,可在电极表面上形成具有低电阻和高耐久性的(高质量)SEI膜。因此,可适当地实现具有低初始电阻和优秀长期耐久性(例如其中高度抑制在长时间使用以后的电阻提高)的锂二次电池。

[0012] 根据本发明,提供用于锂二次电池的非水电解质的添加剂。用于锂二次电池的非水电解质的添加剂为由下式(I) $\text{LiO}_3\text{S-R-SO}_3\text{Li}$ (其中R表示具有1-10个碳原子的线性烃基团)表示的化合物(I)。化合物(I)为例如2-丁烯-1,4-二磺酸二锂。根据用于非水电解质的添加剂,可在电极表面上形成具有低电阻和高耐久性的(高质量)SEI膜。因此,可适当地实现具有低初始电阻和优秀长期耐久性(例如其中高度抑制在长时间使用以后的电阻提高)的锂二次电池。

附图说明

[0013] 下面参考附图描述本发明示例实施方案的特征、优点以及技术和工业重要性,其中类似的数字表示类似的元件,且其中:

[0014] 图1为显示根据本发明实施方案的锂二次电池的示意性截面图;和

[0015] 图2为显示负极混合物层的BET比表面积和化合物(I)的添加量的图。

具体实施方式

[0016] 在下文中,参考图适当地描述本发明的实施方案。在各个图中,尺寸关系(例如长度、宽度或厚度)未必反映实际的尺寸关系。对本领域技术人员而言,除本说明书中明确提及的那些外,实践本发明所需的内容(例如涉及电池的构造的一般技术,例如包含正极和负极的电极体的结构,制造电极体的方法,隔片的结构,制造隔片的方法和电池(盒)的形状)可理解为基于相关领域中的相关技术的设计内容。本发明可基于本说明书中公开的内容和

相关领域中的技术常识实践。

[0017] 图1为显示根据本发明实施方案的锂二次电池的示意性截面图。本文所述锂二次电池100包含：电池盒10；和容纳在电池盒10中的绕制电极体20。电池盒10的电池盒体11具有在其顶部上形成的开口12，并在将绕制电极体20通过开口12容纳在电池盒10中以后将该开口12用盖14密封。非水电解质溶液25也容纳在电池盒10中。用于外部连接的外部正极端子38和外部负极端子48提供于盖14上，且端子38、48的一部分向盖14的表面侧突出。外部正极端子38的一部分与电池盒10中的内部正极端子37连接，且外部负极端子48的一部分与电池盒10内的内部负极端子47连接。内部端子37、47分别与构成绕制电极体20的正极30和负极40连接。电池盒（包括盖）可由金属材料如铝，或者树脂材料如聚苯硫醚形成。电池盒的形状不特别受限，并且可以为例如长方体形状或圆柱体形状。

[0018] 绕制电极体20包含细长片型正极（正极片）30和细长片型负极（负极片）40。正极片30包含：细长正极集电器32；和在正极集电器32的至少一个表面（通常2个表面）上形成的正极混合物层34。负极片40包含：细长负极集电器42；和在负极集电器42的至少一个表面（通常2个表面）上形成的负极混合物层44。绕制电极体20还包含2个细长片型隔片（隔片）50A、50B。将正极片30和负极片40以2个隔片50A、50B置于其间而层压。将层压物在纵向上绕制并形成扁平形状。电极体不限于绕制电极体，并且可根据电池形状和意欲的用途而采用合适的形状和构型。在下文中，描述构成锂二次电池的各个组件。

[0019] 如同相关技术的情况，作为构成锂二次电池的正极（例如正极片）的正极集电器，优选使用由高度导电金属形成的导电元件。例如导电元件可由铝形成。正极集电器的厚度可以为例如约 $5\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 。

[0020] 正极混合物层包含正极活性材料。作为正极活性材料，可使用可用作锂二次电池的正极活性材料的各种已知材料而不具有任何特定限制。正极活性材料的优选实例包括含有锂和至少一种过渡金属元素的锂过渡金属化合物。在优选实施方案中，包含Li以及Ni、Co和Mn中的至少一种的锂过渡金属复合氧化物用作正极活性材料。

[0021] 正极活性材料中Mn的含量相对于正极活性材料中100摩尔%的所有过渡金属总量为10摩尔%或更高（例如30摩尔%或更高）。Mn在高温环境中可能相对容易洗提。因此，例如在使用包含上述含量的Mn的正极活性材料的情况下，优选应用本文公开的技术。即，在其中使用包含上述含量的Mn的正极活性材料的电池中，可更优选显示出改进上述耐久性（高温储存特性）的效果。

[0022] 正极活性材料的形式不特别受限，通常为颗粒或粉末形式。颗粒正极活性材料的平均粒度通常可以为约 $1\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ （例如 $2\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ ）。“平均粒度”指基于激光衍射激光散射方法的体积粒度分布中以从最小粒度的顺序对应于50体积%的累积值的粒度（“ D_{50} ”或“中值粒度”）。颗粒正极活性材料的BET比表面积可以为 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 或更大（通常 $1\text{m}^2/\text{g}$ 或更大；例如 $2\text{m}^2/\text{g}$ 或更大），并且可以为 $10\text{m}^2/\text{g}$ 或更小（例如 $5\text{m}^2/\text{g}$ 或更小）。“活性材料的BET比表面积”指通过使用BET方法（例如单点BET方法）分析活性材料粉末的表面积而得到的值，所述表面积使用氮气吸附方法测量。

[0023] 除正极活性材料外，正极混合物层任选进一步包含添加剂，例如导电材料或粘合剂。作为导电材料，优选使用导电粉末材料，例如碳粉或碳纤维。作为碳粉，优选各类炭黑，例如乙炔黑。

[0024] 粘合剂的实例包括各类聚合物材料。例如,在正极混合物层使用含水组合物(其中分散介质为水或包含水作为主要组分的混合溶剂)形成的情况下,可使用水溶性或水分散性聚合物材料。水溶性或水分散性聚合物材料包括:纤维素聚合物如羧甲基纤维素(CMC);含氟树脂如聚四氟乙烯(PTFE);和橡胶如苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)。

[0025] 作为选择,在其中正极混合物层使用溶剂基组合物(其中分散介质主要由有机溶剂形成的组合物)形成的情况下,可使用聚合物材料,其实例包括乙烯基卤化物树脂,例如聚偏二氟乙烯(PVdF);和聚氧化烯,例如聚氧化乙烯(PEO)。在这些粘合剂中,可单独使用一种,或者可组合使用两种或更多种。上述示例的聚合物材料不仅可充当粘合剂,而且充当增稠剂、分散材料或其它添加剂。

[0026] 优选正极活性材料的质量与正极混合物层的总质量的比为大约高于50质量%,和为约70质量%至97质量%(通常75质量%至95质量%)。优选导电材料的质量与正极混合物层的总质量的比为约2质量%至20质量%(例如3质量%至10质量%)。优选粘合剂的质量与正极混合物层的总质量的比为约0.5质量%至10质量%(例如1质量%至5质量%)。

[0027] 考虑电池特性(例如初始电阻和容量保持率),在合适的范围内选择正极混合物层的BET比表面积。优选BET比表面积为 $1\text{m}^2/\text{g}$ 或更大(通常 $2\text{m}^2/\text{g}$ 或更大;例如 $2.4\text{m}^2/\text{g}$ 或更大)且为 $5\text{m}^2/\text{g}$ 或更小(通常 $4\text{m}^2/\text{g}$ 或更小)。通过将BET比表面积调整为预定值或更大,可适当地确保与电荷载流子的反应场,并且可充分降低初始电阻。因此,可实现更满意的输入和输出特性。通过将BET比表面积调整为预定值或更小,抑制正极上非水电解质的氧化分解,并且抑制不可逆容量的提高。因此,可实现较高的容量保持率。更优选将正极混合物层的表面用具有合适的量和质量的SEI膜覆盖。因此,可长时间稳定地保持上述满意的电池特性。正极混合物层的BET比表面积可例如基于正极活性材料的BET比表面积调整。

[0028] 混合物层的BET比表面积可例如如下得到。即,首先切下适量的电极。在将锂二次电池拆解以提取电极的情况下,将切割的电极用非水溶剂如碳酸乙基甲酯洗涤。接着,使用抹刀等从电极上收集混合物层并设置为试样。接着,使用比表面积测量装置(例如由Shimadzu Corporation制造的“SAP2010”),将试样在 110°C 下预干燥(在除气条件下)1小时,并用氮气吸附方法(使用氮气作为被吸附物)测量其比表面积。使用BET方法(例如单点BET方法)分析所得比表面积以计算BET比表面积(m^2/g)。在下文所述实施例中,采用相同的方法。

[0029] 制造正极的方法不特别受限,可适当地采用相关技术的方法,例如采用以下方法。首先,将正极活性材料与导电材料、粘合剂等合适的溶剂中混合以制备用于形成正极混合物层的淤浆状组合物。混合操作可使用例如合适的混合机(行星式混合机等)进行。作为溶剂,可使用含水溶剂或有机溶剂,例如可使用N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)。接着,将制备的组合物施涂于正极集电器上,并除去包含在组合物中的溶剂。任选将施涂于正极集电器上的组合物挤压以得到所需厚度和涂覆量。这样得到其中正极混合物层在正极集电器上形成的正极。作为将组合物施涂于正极集电器上的方法,例如可使用利用合适的涂覆设备例如狭缝式涂布机的方法。为除去溶剂,可使用一般干燥方法(例如热干燥或真空干燥)。

[0030] 正极集电器上单位面积的正极混合物层涂覆量(根据固体含量,用于形成正极混合物层的组合物的涂覆量)不特别受限。然而,从同时实现高能量密度和高输入和输出密度的观点看,优选正极集电器单一表面的涂覆量为 $3\text{mg}/\text{cm}^2$ 或更大(例如 $10\text{mg}/\text{cm}^2$ 或更大;通常

20mg/cm²或更大)且为100mg/cm²或更小(例如70mg/cm²或更小;通常50mg/cm²或更小)。

[0031] 作为构成锂二次电池的负极(例如负极片)的负极集电器,优选使用由高度导电金属形成的导电元件,如同在相关技术的情况下。例如导电元件可由铜形成。负极集电器的厚度可以为例如5 μ m至30 μ m。

[0032] 负极混合物层包含负极活性材料。作为负极活性材料,可使用可用作锂二次电池的负极活性材料的各种已知材料而不具有任何特定限制。作为负极活性材料的优选实例,可使用例如碳材料。碳材料的代表性实例包括石墨碳(石墨)和无定形碳。特别是,优选使用包含石墨作为主要组分的碳材料(石墨基碳材料)。石墨可以为片状石墨或球形石墨。石墨的表面可涂有无定形碳。

[0033] 在这些中,碳材料是优选的。与例如氧化物如钛酸锂或者化合物如硅材料相比,碳材料在充电和放电期间经历较小的体积变化(膨胀和收缩)且具有较高的耐久性。因此,在负极活性材料为碳材料的情况下,可较高水平地显示改进耐久性的效果。特别是,石墨在六角形网结构的取向(石墨化度)方面是优秀的。因此,在碳材料中,石墨具有较高的能量密度。因此,在负极活性材料为石墨的情况下,可较高水平地同时实现初始特性(例如能量密度)和耐久性。另一方面,石墨具有高取向,而可能在其中发生不同于充电和放电的副反应。即,非水电解质可能在负极活性材料的表面上还原和分解。因此,当本申请的发明应用于其中负极活性材料为石墨的情况时,效果是特别高的。

[0034] 负极活性材料的形式不特别受限,但通常为颗粒或粉末形式。颗粒负极活性材料的BET比表面积通常可以为1m²/g或更大(通常2.5m²/g或更大;例如2.8m²/g或更大),并且可以为10m²/g或更小(通常3.5m²/g或更小;例如3.4m²/g或更小)。

[0035] 除负极活性材料外,负极混合物层任选进一步包含添加剂如粘合剂。粘合剂的实例包括各种聚合物材料。例如可适当地使用当使用含水组合物或溶剂基组合物时可加入正极混合物层中的粘合剂。该粘合剂不仅可充当粘合剂,而且充当增稠剂、分散材料或其它添加剂。

[0036] 优选负极活性材料的质量与负极混合物层的总质量的比为大约高于50质量%,和为约90质量%至99质量%(例如95质量%至99质量%;通常97质量%至99质量%)。优选添加剂的质量与负极混合物层的总质量的比为约1质量%至10质量%(例如1质量%至5质量%;通常1质量%至3质量%)。

[0037] 在根据实施方案的锂二次电池中,负极混合物层的BET比表面积可以为3m²/g至4.3m²/g。通过将BET比表面积调整至预定值或更大,可适当地确保与电荷载流子的反应场,并且可充分降低初始电阻。因此,可实现满意的输入和输出特性。通过将BET比表面积调整至预定值或更小,抑制负极上非水电解质的还原分解并抑制不可逆容量的提高。因此,可实现高容量保持率。另外,在实施方案中,将负极混合物层的表面用具有合适的量和质量的SEI膜覆盖。因此,可长时间稳定地保持和显示上述满意的电池特性。负极混合物层的BET比表面积可例如基于负极活性材料的BET比表面积调整。

[0038] 制造负极的方法不特别受限,可适当地采用相关技术的方法,例如采用以下方法。首先,将负极活性材料与粘合剂等合适的溶剂中混合以制备用于形成负极混合物层的淤浆状组合物。作为溶剂,可使用含水溶剂或有机溶剂,例如可使用水。接着,将制备的组合物施涂于负极集电器上,并除去包含在组合物中的溶剂。任选将组合物挤压。这样得到其中负

极混合物层在负极集电器上形成的负极。负极制备期间的操作(例如组合物的混合和施涂以及溶剂的去除)可使用与上述制备正极的方法相同的方法进行。

[0039] 负极集电器的单位面积施涂的负极混合物层涂覆量(根据固体含量,用于形成负极混合物层的组合物的涂覆量)不特别受限。然而,从同时实现高能量密度和高输入和输出密度的观点看,优选负极集电器单一表面的涂覆量为 $2\text{mg}/\text{cm}^2$ 或更大(例如 $5\text{mg}/\text{cm}^2$ 或更大;通常 $10\text{mg}/\text{cm}^2$ 或更大)且为 $50\text{mg}/\text{cm}^2$ 或更小(例如 $30\text{mg}/\text{cm}^2$ 或更小;通常 $20\text{mg}/\text{cm}^2$ 或更小)。

[0040] 布置以将正极与负极相互分离的隔片(隔片)可以为将正极混合物层和负极混合物层绝缘并容许电荷载流子移动的元件。隔片的优选实例包括具有2个或更多个层的结构的元件,所述层由聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)或其组合组成。在隔片中,例如,可提供包含无机填料作为主要组分的耐热层。在使用固体(凝胶状)非水电解质代替液体非水电解质的情况下,非水电解质也可充当隔片,因此隔片可能变成不需要的。

[0041] 容纳在电池盒中的非水电解质包含由下式(I) $\text{LiO}_3\text{S-R-SO}_3\text{Li}$ 表示的二磺酸二锂化合物(在下文中,也称为“化合物(I)”)。例如在充电和放电期间,化合物(I)被吸引到电极(正极和/或负极;主要是负极)上,并且可包含在电极表面上形成的SEI膜中。化合物(I)在电极表面上化学或电分解,并且其分解产物可被吸引(吸附或结合)在电极表面上。这样在电极表面上形成包含衍生自化合物(I)的组分的高质量SEI膜。该SEI膜可具有比例如包含衍生自现有技术添加剂(所谓的成膜剂)的组分的SEI膜更低的电阻和更高的耐久性。

[0042] 即,化合物(I)包含锂离子,所述锂离子为锂二次电池的电荷载流子。因此,存在提高SEI膜中锂的丰度的效果。因此,负极附近的电荷载流子浓度提高,并且充电和放电期间电荷载流子的插入和分离更平稳地进行。即,可在电极表面上形成具有低电阻的SEI膜。因此,可实现满意的电池特性(例如满意的输入和输出特性)。

[0043] 化合物(I)具有磺酸结构($-\text{SO}_3^-$)。磺酸结构具有1个硫原子(S)和3个氧原子(O),其中2个氧代基团($=\text{O}$)和1个氧基($-\text{O}^-$)结合在S上。衍生自化合物(I)的组分可通过该结构强烈地吸引(吸附或结合)在电极表面上。因此,可在电极表面上形成与例如其中使用不具有磺酸结构的相关技术添加剂的情况相比具有更高耐久性的SEI膜。换言之,可长时间稳定地保持电极表面上的SEI膜。化合物(I)不包含卤素,例如氟原子,其可导致SEI膜的电阻提高。因此,与其中使用JP 2011-187440A所述添加剂的情况相比,可抑制长时间使用以后SEI膜的电阻提高。因此,根据实施方案,即使不用另一个替换而连续使用例如10年或更久的长时间,可实现优秀的长期耐久性(例如高容量保持率和低电阻)。该机制是不清楚的,但推测是由于基于例如磺酸结构的吸电子性能、结构稳定性等而抑制电阻的提高。

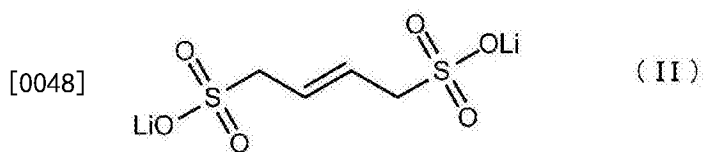
[0044] 在式(I)中,R表示具有1-10个碳原子的线性烃基团(其为未被取代的)。线性烃基团的实例包括:具有1-10个碳原子的链亚烷基,例如亚甲基、亚乙基、正亚丙基、正亚丁基、正亚戊基、亚己基、亚庚基或亚辛基;具有2-10个碳原子的链亚烯基,例如亚乙烯基、1-亚丙烯基、2-亚丙烯基、1-亚丁烯基、2-亚丁烯基、1-亚戊烯基、2-亚戊烯基、1-亚己烯基、2-亚己烯基或1-亚辛烯基;具有2-10个碳原子的链亚炔基,例如亚乙炔基、亚丙炔基、亚丁炔基、亚戊炔基、亚己炔基、亚庚炔基或亚辛炔基;具有4-10个碳原子的直链亚二烯基,例如1,3-亚丁二烯基。

[0045] R表示可具有例如碳-碳双键($\text{C}=\text{C}$)的不饱和烃基。特别是,从制造容易性等的观点看,优选链亚烯基。碳-碳双键可以存在于例如线性烃基团的中间部分处。因此,可更有利

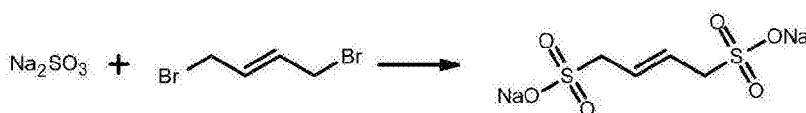
和稳定地形成衍生自化合物(I)的SEI膜。例如化合物(I)可在负极上还原和分解,且其分解产物可在负极表面上反应(可聚合)。因此,可在负极表面上形成较强(非常耐久的)SEI膜。化合物(I)的一部分分解产物可移动至正极侧以被吸引到正极表面上。因此,抑制正极上非水电解质的氧化分解,并且可抑制不可逆容量的提高。另外,改进正极活性材料的稳定性。例如还可抑制组成元素如Mn的洗提。由于以上点的协同作用,可长时间实现满意的电池特性。

[0046] 作为化合物(I),可使用选自使用熟知方法合成的化合物和市售化合物的一种或者两种或更多种的组合而不具有任何特定限制。在式(I)中,R中的碳原子数目可以为2-6,例如3-5。因此,可形成具有较低电阻的SEI膜。因此,例如可较高水平地降低初始电阻,并且可实现更满意的电池特性(例如输入和输出特性)。

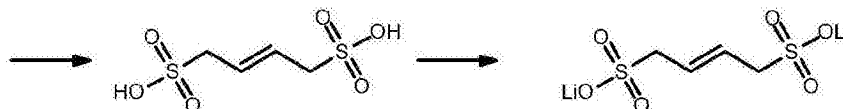
[0047] 在更优选的实施方案中,作为化合物(I),使用由下式(II)表示的2-丁烯-1,4-二磺酸二锂(2-丁烯-1,4-二磺酸的锂盐)。



[0049] 2-丁烯-1,4-二磺酸二锂可例如在以下程序中合成。第一步骤中的反应可参考例如Org.Bio.Chem.,2012,第2870页进行。



[0050]



[0051] 化合物(I)的添加量可根据例如所用活性材料的种类、混合物层的特性(例如BET比表面积)和电池的用途确定。例如在其中采用具有 $3\text{m}^2/\text{g}$ 至 $4.3\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积的负极混合物层的情况下,化合物(I)与容纳在电池盒中的非水电解质的100质量%总量的比(添加量)可以为0.2质量%或更高(例如0.25质量%或更高)。通过将添加量调整为预定值或更高,电极表面上的SEI膜包含足够量的化合物(I)。因此,充分显示化合物(I)的添加效果。例如可较高水平地抑制高温储存期间电阻的提高,并且可适当地改进耐久性。化合物(I)的比(添加量)的上限可考虑例如在非水溶剂中的溶解度和混合物层的特性(例如BET比表面积)确定。例如在采用具有 $3\text{m}^2/\text{g}$ 至 $4.3\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积的负极混合物层的情况下,化合物(I)与容纳在电池盒中的非水电解质的100质量%总量的比(添加量)可以为0.4质量%或更低(例如0.32质量%或更低)。通过将添加量调整为预定值或更低,可以高水平地抑制由化合物(I)的过多添加而导致的电阻提高。另外,可实现均匀的非水电解质,其中不可能存在缺陷如沉积。

[0052] 在实施方案中,当负极混合物层单位面积的BET比表面积由 $X(\text{m}^2/\text{g})$ 表示时以及当化合物(I)的添加量相对于容纳在电池盒中的非水电解质的总量由 $Y(\text{质量}\%)$ 表示时,优选满足以下表达式 $(Y/X) \leq 0.093$ 。换言之,相对于负极混合物层的BET比表面积,将化合物(I)

的添加量调整为预定值或更低。因此,抑制负极混合物层表面上过量膜的形成。因此,抑制由化合物(I)的过多添加而导致的电阻提高。另外,例如还可适当地处置负极混合物层的规格(例如负极活性材料的形式)变化。因此,可较高水平地显示本发明的效果。

[0053] X和Y可满足以下表达式 $Y \leq 0.1154X - 0.0962$ 。因此,可较高水平地同时实现耐久性(例如对高温储存期间的电阻提高的抑制)和其它电池特性(容量保持率和初始电阻)的改进。X和Y可满足以下表达式 $Y \geq 0.0923X - 0.0769$ 。因此,可较高水平地显示本发明的效果。

[0054] 除化合物(I)外,容纳在电池盒中的非水电解质通常包含非水溶剂和支持电解质。作为具体实例,可使用包含在合适非水溶剂中的化合物(I)和支持电解质的非水电解质溶液。非水电解质溶液在正常温度(例如25℃)下为液体。在优选实施方案中,非水电解质溶液在电池的使用环境中(例如在具有-20℃至+60℃的温度的环境中)通常为液体。

[0055] 作为支持电解质,可使用可作为支持电解质(锂盐)用于锂二次电池的非水电解质中的各种已知材料而不具有任何特定限制。支持电解质的优选实例包括 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiSiF_6 和 LiClO_4 。在这些中,可使用一种或者可使用两种或更多种的组合。特别是,优选 LiPF_6 或 LiBF_4 。容纳在电池盒中的非水电解质中支持电解质的浓度可基于本领域技术人员的技术常识适当地设置。优选浓度为约0.1摩尔/升至5摩尔/升(例如0.5摩尔/升至3摩尔/升;通常0.8摩尔/升至1.5摩尔/升)。

[0056] 作为非水溶剂,可使用可用于一般锂二次电池的非水电解质中的各种有机溶剂,例如碳酸酯、醚、酯、腈、砜和内酯。有机溶剂的实例包括碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸乙基甲酯(EMC)、碳酸亚乙烯基酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、二噁烷、1,3-二氧戊环、二甘醇二甲醚、乙二醇二甲醚、乙腈、丙腈、硝基甲烷、N,N-二甲基甲酰胺、二甲亚砜、环丁砜、 γ -丁内酯,及以上化合物的氟化物(例如氟代碳酸酯,例如单氟代碳酸亚乙酯和二氟代碳酸亚乙酯)。在这些中,可使用一种,或者可使用两种或更多种的混合物。

[0057] 非水溶剂的优选实例包括碳酸酯溶剂。本文所述碳酸酯溶剂指其中碳酸酯的总体积相对于非水溶剂的总体积优选为60体积%或更大(更优选75体积%或更大,仍更优选90体积%或更大;可以为基本100体积%)的非水溶剂。在其中非水电解质包含碳酸酯溶剂和化合物(I)的构型中,可在电极表面上形成具有较低电阻的SEI膜。因此,可更优选显示本发明的效果。

[0058] 从导电率、电化学稳定性等的观点看,环状碳酸酯和链碳酸酯的组合优选作为碳酸酯。例如环状碳酸酯与链碳酸酯的混合比根据体积优选为20:80-40:60。作为环状碳酸酯,优选EC或PC,更优选EC。作为链碳酸酯,优选DEC、DMC或EMC,更优选DMC或EMC。在其中DMC和/或EMC用作链碳酸酯的情况下,DMC与EMC的混合比根据体积为0:100-100:0,优选20:80-80:20(例如40:60-70:30;通常50:50-65:35)。

[0059] 容纳在电池盒中的非水电解质可任选包含本发明的效果不会劣化的范围内的任意添加剂。添加剂用于一个或多个目的,包括:改进电池的输入和输出特性;改进储存特性;改进循环特性;和改进初始充电-放电效率。添加剂的优选实例包括氟代磷酸盐(优选二氟磷酸盐;例如由 LiPO_2F_2 表示的二氟磷酸锂)和所谓的成膜剂,例如双(草酸)硼酸锂(LiBOB)。另外,也可使用用于防止过充电的添加剂,例如环己基苯或联苯。

[0060] 根据实施方案的锂二次电池包含:含有正极活性材料的正极;含有负极活性材料

的负极；和容纳正极和负极的电池盒。在该锂二次电池中，将非水电解质容纳在电池盒中。非水电解质可包含化合物(I)。在至少负极(优选正极和负极)的表面上形成包含衍生自化合物(I)的组分的高质量SEI膜。因此，可以以良好的平衡同时实现电池的初始特性和耐久性。因此，可显示出明显的效果，即：初始电池特性是满意的；并且甚至在长时间连续使用以后电阻的提高或容量保持率的降低是小的。

[0061] 是否存在衍生自化合物(I)的组分可例如如下测定。例如为评估非水电解质，在电池盒的顶面上形成孔，将非水电解质通过孔提取并设置为测量试样。例如为评估电极(例如负极)表面上的SEI膜，提取电极并浸入合适的溶剂(例如50%乙腈水溶液)中预定的时间。因此，将膜组分(例如 Li^+ 或者含硫原子基团如 SO_3^- 或 SO_4^{2-})从溶剂中提取并设置为测量试样。接着，该测量试样用于相关技术的熟知测量方法，例如离子色谱法(IC)、气相色谱-质谱法(GC-MS)、液相色谱-质谱法(LC-MS)、X射线吸收精细结构(XAFS)或感应耦合等离子体-原子发射光谱法(ICP-AES)。通过测量，可定性和定量分析膜组分。该测量方法可基于例如为测量对象的元素的种类适当地选择。

[0062] 根据实施方案的锂二次电池可用于各种应用并且由于通过将化合物(I)加入非水电解质中而得到的效果，显示出优秀的耐久性。当初始电阻降低时，可更有利地保持电池特性。因此，可长时间保持满意的输入和输出特性，且耐久性是优秀的。锂二次电池可合适地用作安装在车辆如混合动力车(HV)、插电式混合动力车(PHV)或电动车辆(EV)中的电机的电源(驱动电源)。因此，根据本发明，提供根据实施方案的锂二次电池(其可具有多个电池相互连接的电池组的形式)安装在其中的车辆。

[0063] 接着，描述本发明涉及的几个实施例，但实施例不意欲限制本发明。

[0064] [正极的制备]

[0065] 使用N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)将作为正极活性材料的 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、作为导电材料的炭黑(AB)、和作为粘合剂的聚偏二氟乙烯(PVdF)相互混合，使得材料的质量比为90:8:2。因此，制备用于形成正极混合物层的淤浆状组合物。将该组合物施涂于铝箔(厚度:15 μm)的两个表面上，使得单一表面的涂覆量为30 mg/cm^2 (根据固体含量)。将该涂覆材料干燥并挤压。因此，制备其中在正极集电器的两个表面上形成正极混合物层的正极片。正极混合物层的BET比表面积为3 m^2/g 。

[0066] [负极的制备]

[0067] 使用离子交换水将作为负极活性材料的天然石墨粉、作为粘合剂的苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、和作为分散材料的羧甲基纤维素(CMC)相互混合使得材料的质量比为98:1:1。因此，制备用于形成负极混合物层的淤浆状组合物。将该组合物施涂于铜箔(厚度:10 μm)的两个表面上，使得单一表面的涂覆量为15 mg/cm^2 。将该涂覆材料干燥并挤压。因此，制备其中在负极集电器的两个表面上形成负极混合物层的负极片。通过使用具有不同BET比表面积的负极活性材料而调整根据各实施例的负极混合物层的BET比表面积 $X(\text{m}^2/\text{g})$ 以具有表1中所示的值。

[0068] [锂二次电池的构造]

[0069] 将如上所述制备的正极片和负极片与2个隔片一起绕制以制备绕制电极体。作为隔片，使用具有三层结构(PP/PE/PP)的片，其中聚丙烯(PP)层层压在聚乙烯(PE)层的两个表面上。正极和负极端子连接在绕制电极体的正极和负极集电器的末端部分上，并将组件

容纳在铝电池盒中。接着,将非水电解质溶液注入电池盒中,并将电池盒密封。因此,构造18650圆柱形锂二次电池。作为非水电解质溶液,使用其中 LiPF_6 作为支持电解质以1.1摩尔/升的浓度溶于混合溶剂中且其中将由式(II)表示的2-丁烯-1,4-二磺酸二锂作为化合物(I)以表1中所示添加量Y(质量%)进一步加入混合溶剂中的溶液,所述混合溶剂包含体积比(EC:DMC:EMC)为30:40:30的碳酸亚乙酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)和碳酸乙基甲酯(EMC)。图2显示各试样中负极混合物层的BET比表面积和化合物(I)的添加量。

[0070] [初始容量的测量]

[0071] 关于根据各实施例的锂二次电池,在25℃的温度下通过以下步骤1-3测量初始容量。

[0072] (步骤1)

[0073] 将电池在1/3C的恒定电流下放电直至电压达到3.0V。接着,将电池在恒定电压下放电2小时,然后停止操作10分钟。

[0074] (步骤2)

[0075] 将电池在1/3C的恒定电流下充电直至电压达到4.1V。接着将电池在恒定电压下充电直至电流达到1/100C,然后停止操作10分钟。

[0076] (步骤3)

[0077] 将电池在1/3C的恒定电流下放电直至电压达到3.0V。接着将电池在恒定电压下放电直至电流达到1/100C,然后停止操作10分钟。将步骤3中的放电容量(CCCV放电容量)设置为初始容量。

[0078] [初始电阻(IV电阻)]的测量]

[0079] 关于根据各实施例的锂二次电池,将SOC在25℃的温度下调整至60%。将SOC调整至60%的电池在恒定电流(CC)下以10C的速率放电10秒,并测量自放电起10秒以后的电压下降量。IV电阻($\text{m}\Omega$)通过将测量的电压下降量除以CC放电期间的电流值而计算并设置为初始电阻。结果显示于表1中。

[0080] [高温储存试验]

[0081] 关于根据各实例的锂二次电池,将SOC在25℃的温度下调整至85%。将SOC调整至85%的电池在60℃温度的恒温室中储存30天。在试验完成以后,将电池从恒温室中提取,并在25℃下使用与测量初始容量和初始电阻的方法相同的方法测量其电池容量和IV电阻。将高温储存试验以后的测量值除以初始值以计算容量保持率(%)和电阻提高率(%)。结果显示于表1中。

[0082] 表1

[0083]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9
化合物(I)的添加量Y(质量%)	0.25	0.1	0.35	0.4	0	0.2	0.25	0.32	0.4
负极混合物层的BET比表面积 X(m ² /g)	1	4	3.5	5.0	3.5	3.0	3.0	4.3	4.3
Y/X	0.250	0.025	0.100	0.080	0	0.067	0.083	0.074	0.093
电阻提高率(%)	105	124	119	105	130	107	106	104	103
容量保持率(%)	93	94	92	85	92	93	94	92	92
初始电阻(mΩ)	76	27	22	24	32	24	23	22	21

[0084] 如表1所示,在其中化合物(I)的添加量低于0.1质量%的实施例2和5中,在高温储存以后显示显著的电阻的提高。即,在化合物(I)的绝对添加量相对于负极混合物层的BET比表面积过小的情况下,本发明的效果可能是低的。另一方面,在其中使用的非水电解质溶液中,当化合物(I)的添加量高于0.4质量%时,溶解度达到极限。即,通过将化合物(I)的添加量调整为溶解度或更低,非水电解质可保持为更均匀的。在其中负极混合物层的BET比表面积为1m²/g的实施例1中,初始电阻为其它实施例的那些的2倍或更高。即,在负极混合物层的BET比表面积过小的情况下,初始电阻可能提高。另一方面,在其中负极混合物层的BET比表面积为5m²/g的实施例4中,高温储存以后的容量保持率降低。即,在负极混合物层的BET比表面积过大的情况下,容量保持率可能劣化。在其中化合物(I)的添加量Y与负极混合物层的BET比表面积X的比(Y/X)高于0.1的实施例3中,高温储存以后的电阻提高率为高的。即,在化合物(I)的添加量相对于负极混合物层的BET比表面积过大的情况下,负极混合物层的单位比表面积形式的膜的量可能为大的(膜的厚度可能为大的)。作为选择,化合物(I)的残余物导致副反应,这可导致SEI膜的质量降低。因此,本发明的效果可能是低的。相反,在实施例6-9中,初始电阻被抑制为低的,高温储存以后的容量保持率是优秀的,并抑制高温储存以后的电阻提高。

[0085] 从以上结果中发现以下。通过将化合物(I)(在这些实施例中,2-丁烯-1,4-二磺酸二锂)加入非水电解质中,抑制高温储存以后的电阻提高。通过将负极混合物层的BET比表面积X、化合物(I)的添加量Y及其比(Y/X)设置为预定范围,充分抑制初始电阻,并且可实现优秀的耐久性(保持容量保持率和抑制电阻的提高)。由于这些效果,可实现能够长时间保持和显示满意的电池特性(例如输入和输出特性)的(高耐久性)锂二次电池。

[0086] 上文详细描述了本发明的具体实例。然而,这些实施例仅为示例的。

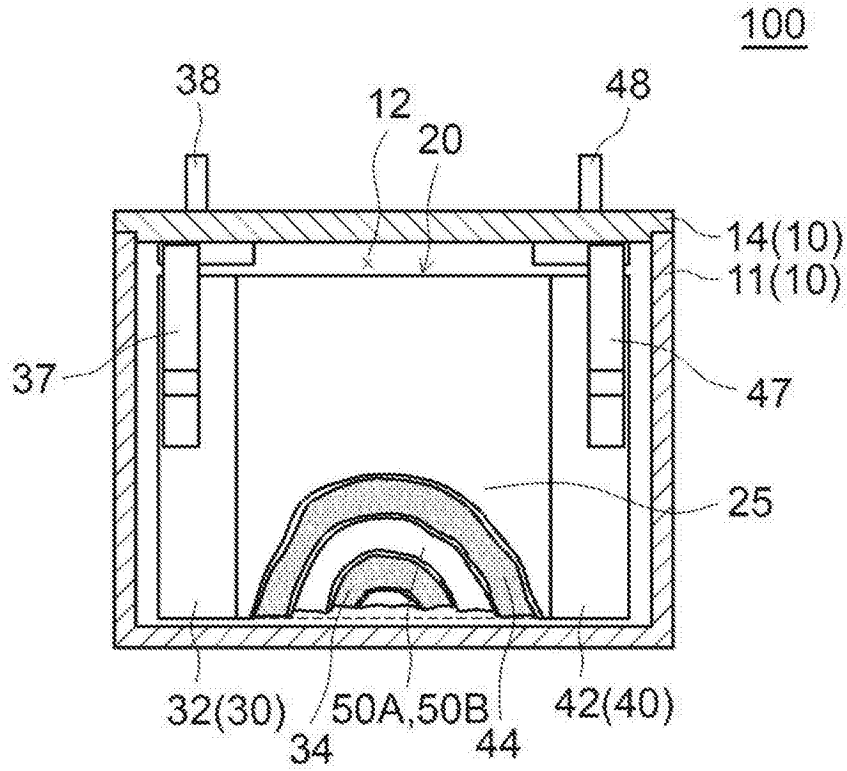


图1

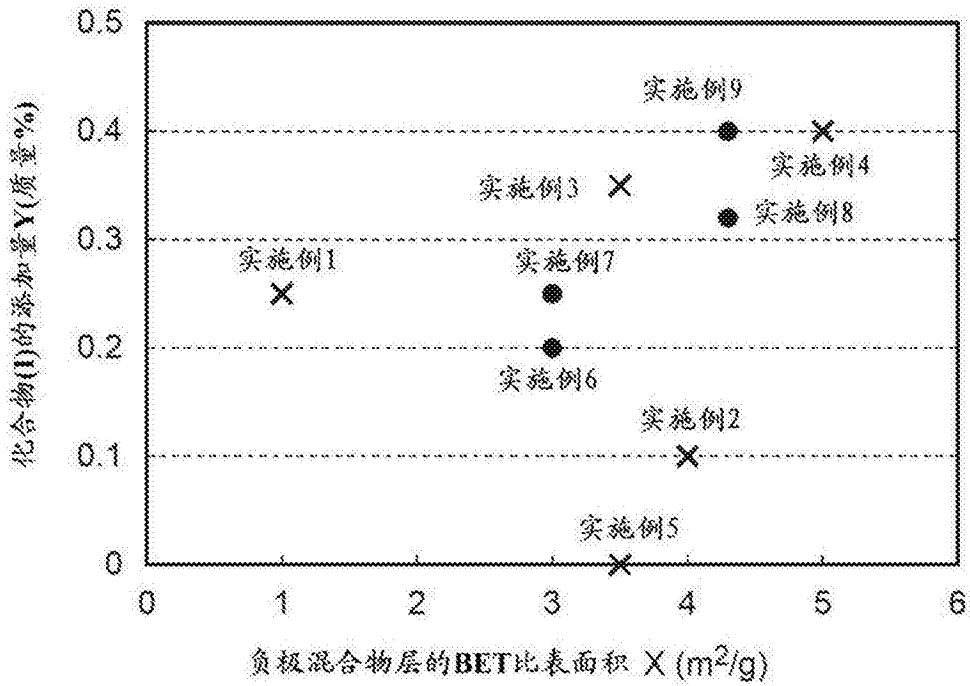


图2