



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101872872 B

(45) 授权公告日 2013. 04. 10

(21) 申请号 201010167407. 5

(22) 申请日 2010. 04. 20

(30) 优先权数据

108064/09 2009. 04. 27 JP

(73) 专利权人 索尼公司

地址 日本东京都

(72) 发明人 町田昌纪 河野阳介

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 封新琴

(51) Int. Cl.

H01M 10/056(2010. 01)

H01M 10/0525(2010. 01)

审查员 王维佳

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 2 页

(54) 发明名称

非水电解液组合物和非水电解液二次电池

(57) 摘要

一种非水电解液组合物, 包含 : 非水溶剂 ; 电解质盐 ; 基质树脂 ; 填料 ; 及表面活性剂。

1. 一种非水电解液组合物, 包含:
非水溶剂;
电解质盐;
基质树脂;
填料; 及
表面活性剂, 其中
所述表面活性剂是包含烃系表面活性剂和 / 或硅树脂系表面活性剂的表面活性剂。
2. 根据权利要求 1 的非水电解液组合物, 其中
所述表面活性剂的含量比例按 100 质量份的填料计为 0.3 ~ 5.0 质量份。
3. 根据权利要求 1 的非水电解液组合物, 其中
所述填料为陶瓷粉, 该陶瓷粉中铁、铜、硅、钠、镁和锆的总和的浓度不大于 100ppm, 条件是当陶瓷粉包含氧化锆时排除锆, 当陶瓷粉包含氧化镁时排除镁。
4. 根据权利要求 1 的非水电解液组合物, 其中
所述填料为陶瓷粉, 该陶瓷粉包含选自下列中的至少一项: 氧化铝, 氧化锆, 氧化钛及氧化镁。
5. 根据权利要求 4 的非水电解液组合物, 其中
所述氧化铝是 α - 转化率为 80% 或更大的氧化铝。
6. 一种非水电解液二次电池, 包括:
正极;
负极;
隔板; 及
非水电解液组合物, 其中
所述非水电解液组合物包含非水溶剂、电解质盐、基质树脂、填料和表面活性剂, 所述表面活性剂是包含烃系表面活性剂和 / 或硅树脂系表面活性剂的表面活性剂。
7. 一种非水电解液组合物, 包含:
非水溶剂;
电解质盐;
基质树脂; 及
至少包含氧化铝的填料, 其中
所述氧化铝是 α - 转化率为 80% 或更大的氧化铝。
8. 根据权利要求 7 的非水电解液组合物, 其中
所述填料为陶瓷粉, 该陶瓷粉中铁、铜、硅、钠、镁和锆的总和的浓度不大于 100ppm, 条件是当陶瓷粉包含氧化锆时排除锆, 当陶瓷粉包含氧化镁时排除镁。
9. 一种非水电解液二次电池, 包括:
正极;
负极;
隔板; 及
非水电解液组合物, 其中
该非水电解液组合物包含非水溶剂、电解质盐、基质树脂和至少包含氧化铝的填料; 以

及

该氧化铝为 α - 转化率为 80% 或更大的氧化铝。

非水电解液组合物和非水电解液二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及非水电解液组合物和非水电解液二次电池。

[0002] 更具体地,本发明涉及包含非水溶剂、电解质盐、基质树脂、填料和表面活性剂的非水电解液组合物,以及采用它的非水电解液二次电池。

[0003] 此外,更具体地,本发明涉及包含非水溶剂、电解质盐、基质树脂和含有规定氧化铝的填料的非水电解液组合物,以及采用它的非水电解液二次电池。

背景技术

[0004] 近年来,已经出现大量的便携式电子设备,人们设法减小其尺寸和降低其重量。

[0005] 此外,在用作便携式电子设备电源的电池中,为了实现便携式电子设备尺寸减小和重量减轻,需要减小电池自身的尺寸和有效地利用便携式电子设备的内部空间。

[0006] 众所周知,符合这种要求的电池,最合适的是能量密度大的锂离子二次电池。

[0007] 举例来说,作为这种锂离子二次电池,鉴于其重量轻和能量密度高,还鉴于可以制造极薄形状的电池等事实,外部构件采用层叠薄膜的电池已进入实用。

[0008] 在采用层叠薄膜作为外部构件的电池中,为了实现阻止液体泄漏等,采用电解质溶液作为电解质和固定其中的电解质溶液的基质树脂,这种电池称作聚合物电池。

[0009] 在这种聚合物电池中,通过外部构件采用铝层叠薄膜,极大地增强了形状自由度。另一方面,存在强度不足的可能性,所以,当因为误用而受到强力挤压时,容易发生变形。

[0010] 这种情况下,只要这类聚合物电池覆有薄膜外包装就没问题。然而,近年来,根据实现高容量的需求,外包装变得简单;而且当变形大时,电池内容易发生短路,导致产物可能不能作为电池而工作。

[0011] 为了应对这类问题,迄今已提出在电极表面涂布陶瓷而制得的电池(例如参见 JP-A-10-214640)。

发明内容

[0012] 然而,在 JP-A-10-214640 公开的电池中,尽管可以增加短路发生之前的强度(负载),但是容易降低电解质溶液到电极中的浸透性,结果,存在电池特性显著降低的问题。

[0013] 本发明意在解决上述问题以及与常规方法有关的其它问题。

[0014] 期望的是提供能够在短路发生前增加强度(负载)又不显著降低电池特性的非水电解液组合物,或者能够增强电池特性又不显著降低短路发生前的强度(负载)的非水电解液组合物,以及采用该非水电解液组合物的非水电解液二次电池。

[0015] 为了实现这一期望,本发明人进行了广泛和深入的研究。

[0016] 结果发现,前述期望可如此实现,即令所形成的非水电解液包含基质树脂、填料和表面活性剂,或者包含基质树脂和含有规定氧化铝的填料,由此导致本发明实施方案的完成。

[0017] 换言之,根据本发明实施方案的非水电解液组合物是包含非水溶剂、电解质盐、基

质树脂、填料和表面活性剂的组合物。

[0018] 此外,根据本发明另一实施方案的非水电解液组合物是包含非水溶剂、电解质盐、基质树脂和至少含有氧化铝的填料的组合物,其中该氧化铝是 α - 转化率为 80% 或更大的氧化铝。

[0019] 此外,根据本发明再一实施方案的非水电解液二次电池是包括正极、负极、隔板和非水电解液组合物的电池,其中所述非水电解液组合物是包含非水溶剂、电解质盐、基质树脂、填料和表面活性剂的组合物。

[0020] 而且,根据本发明又一实施方案的非水电解液二次电池是包括正极、负极、隔板和非水电解液组合物的电池,其中所述非水电解液组合物是包含非水溶剂、电解质盐、基质树脂和至少含有氧化铝的填料的组合物;且该氧化铝是 α - 转化率为 80% 或更大的氧化铝。

[0021] 根据本发明的实施方案,由于所形成的非水电解液包含基质树脂、填料和表面活性剂或者包含基质树脂和含有规定氧化铝的填料,所以可以使高电池特性和高短路负载特性相互兼容。也就是说,根据本发明的实施方案,可以产生在短路发生前能够增加强度(负载)又不显著降低电池特性的非水电解液组合物,或者能够增强电池特性又不显著降低短路发生前的强度(负载)的非水电解液组合物,且可以提供采用该非水电解液组合物的非水电解液二次电池。

附图说明

[0022] 图 1 是图示根据本发明实施方案的非水电解液二次电池的实例的分解透视图。

[0023] 图 2 是沿图 1 所示电池元件的 II-II 线的示意性截面图。

具体实施方式

[0024] 下面说明实现本发明的各种方式(下文中称作为“实施方案”)。说明的顺序如下:

[0025] 1. 第一实施方案(第一非水电解液组合物的实例)

[0026] 2. 第二实施方案(第二非水电解液组合物的实例)

[0027] 3. 第三或第四实施方案(第一或第二非水电解液二次电池的实例)

[0028] <1. 第一实施方案>

[0029] 根据第一实施方案的第一非水电解液组合物是包含非水溶剂、电解质盐、基质树脂、填料和表面活性剂的组合物,其适用于非水电解液二次电池。

[0030] [非水溶剂]

[0031] 可以使用各种高介电常数溶剂和低粘度溶剂作为非水溶剂。

[0032] 作为高介电常数溶剂的适当例子,可以例举含碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯的溶剂,但是不应认为高介电常数溶剂仅限于此。

[0033] 高介电常数溶剂的实例包括环状碳酸酯如碳酸亚丁酯,碳酸亚乙烯酯,4- 氟 -1, 3- 二氧戊环 -2- 酮(氟碳酸亚乙酯),4- 氯 -1, 3- 二氧戊环 -2- 酮(氯碳酸亚乙酯)和三氟甲基碳酸亚乙酯。

[0034] 此外,作为高介电常数溶剂,可以使用内酯类如 γ - 丁内酯和 γ - 戊内酯、内酰胺类如 N- 甲基吡咯烷酮、环状氨基甲酸酯如 N- 甲基噁唑烷酮、砜类化合物如四亚甲基砜等,代替或者与环状碳酸酯一起使用。

[0035] 相反,低粘度溶剂的实例包括链状碳酸酯如碳酸二甲酯,碳酸甲乙酯,碳酸二乙酯和碳酸甲丙酯;链状羧酸酯如乙酸甲酯,乙酸乙酯,丙酸甲酯,丙酸乙酯,丁酸甲酯,异丁酸甲酯,三甲基乙酸甲酯和三甲基乙酸乙酯;链状酰胺如N,N-二甲基乙酰胺;链状氨基甲酸酯如N,N-二乙基氨基甲酸甲酯和N,N-二乙基氨基甲酸乙酯;及醚类如1,2-二甲氧基乙烷,四氢呋喃,四氢吡喃和1,3-二氧戊环。

[0036] 前述高介电常数溶剂和低粘度溶剂可单独使用,或者以其两种或多种的任意混合物使用。

[0037] 此外,非水溶剂的含量优选为70~90%质量。当非水溶剂的含量小于70%质量时,存在粘度过高的问题,而当其超过90%质量时,则存在不能获得足够电导率的可能性。

[0038] [电解质盐]

[0039] 作为电解质盐,可以使用任何材料,只要它溶解或分散在前述非水溶剂中产生离子即可,且可以适当地使用六氟磷酸锂(LiPF_6)。然而,不应理解成电解质盐仅限于此。

[0040] 例如,可以使用无机锂盐如四氟硼酸锂(LiBF_4),六氟砷酸锂(LiAsF_6),六氟锑酸锂(LiSbF_6),高氯酸锂(LiClO_4)和四氯铝酸锂(LiAlCl_4);全氟烷磺酸衍生物的锂盐如三氟甲磺酸锂(LiCF_3SO_3),二(三氟甲磺)酰亚胺化锂($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$),二(五氟乙磺)甲基化锂($\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$)和三(三氟甲磺)甲基化锂($\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$);等等。这些锂盐可单独使用,或者以其两种或多种的任意混合物使用。

[0041] 电解质盐的含量优选为10~30%质量。当电解质盐的含量小于10%质量时,存在不能获得足够电导率的可能性,而当其超过30%质量时,则存在粘度过高的问题。

[0042] [基质树脂]

[0043] 对基质树脂没有具体的限制,只要其能够浸渍并保持前述非水溶剂、前述电解质盐、下列填料和下列表面活性剂于其中。例如,优选聚合物(即均聚物、共聚物和多组分共聚物),作为组成成分,包含偏二氟乙烯、六氟丙烯、聚四氟乙烯等。其具体实例包括聚偏二氟乙烯(PVdF),聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVdF-HFP)和聚偏二氟乙烯-六氟丙烯-氯三氟乙烯共聚物(PVdF-HFP-CTFE)。

[0044] 基质树脂包括浸渍并将前述非水溶剂和电解质盐保持于其中进而引起溶胀、胶凝或固定的基质树脂。此外,据此可以阻止所得电池中的非水电解液的液体泄漏。

[0045] 此外,基质树脂的含量优选为4~15%质量。如果基质树脂的含量小于4%质量,则可能无法胶凝该非水电解液组合物,而且可能无法均匀地固定填料于其中。另一方面,如果基质树脂的含量超过15%质量,则电池特性可能受到影响,例如,能量密度降低。

[0046] [填料]

[0047] 可以用各种无机填料和有机填料作填料。

[0048] 这类填料优选为陶瓷粉,该陶瓷粉中的杂质如铁、铜、硅、钠、镁和锆(然而,如果该陶瓷粉包含氧化锆,则不包括锆;如果陶瓷粉包含氧化镁,则不包括镁)的总和的浓度不大于100ppm。如果杂质的总和的浓度超过100ppm,则存在电池特性中的循环特性降低的问题。

[0049] 无机填料的实例包括陶瓷粉如氧化铝(Al_2O_3),氧化锆(ZrO_2),氧化钛(TiO_2)和氧化镁(MgO)。这些陶瓷粉可单独使用,或者以其两种或多种的任意混合物使用。

[0050] 作为氧化铝,例如,优选使用 α -转化率为80%或更大的氧化铝。当氧化铝的

α -转化率为 80%或更大时,可以更多地增强电池特性。

[0051] 相反,对有机填料没有具体的限制,只要其在与非水溶剂共存时具有比基质树脂更高的强度即可。其实例包括树脂粉如 PTFE(聚四氟乙烯),PI(聚酰亚胺)和 ABS 树脂。

[0052] 作为填料,前述无机填料和有机填料可单独使用,或者以其两种或多种的任意混合物使用。

[0053] [表面活性剂]

[0054] 作为表面活性剂,可以使用任何材料,只要其能够分散填料于其中,其适宜的实例包括烃系表面活性剂(hydrocarbon based surfactants)和硅树脂系表面活性剂(silicone based surfactants)。特别优选非离子烃系表面活性剂和非离子硅树脂系表面活性剂,因为它们不产生离子。

[0055] 烃系表面活性剂的实例包括非离子烃系表面活性剂如聚氧乙烯烷基醚,聚氧乙烯烷基苯基醚,烷基吡咯烷酮(例如 1-辛基-2-吡咯烷酮等),烷基葡萄糖苷,脂肪酸脱水山梨糖醇酯,一或二乙醇胺脂肪酸酰胺,烷基胺的聚氧乙烯加合物,乙氧基化四甲基十二炔二醇,四甲基癸炔二醇,甘油脂肪酸酯,季戊四醇脂肪酸酯,聚氧乙烯聚氧丙烯二醇,聚乙二醇脂肪酸酯和脂肪酸聚氧乙烯山梨糖醇酯。

[0056] 聚氧乙烯烷基醚的实例包括聚氧乙烯十二烷基醚,聚氧乙烯十八烷基醚和聚氧乙烯油烯基醚。

[0057] 此外,聚氧乙烯烷基苯基醚的实例包括聚氧乙烯辛基苯基醚和聚氧乙烯壬基苯基醚。

[0058] 而且,聚乙二醇脂肪酸酯的实例包括聚乙二醇二月桂酸酯和聚乙二醇二硬脂酸酯。

[0059] 相反,硅树脂系表面活性剂的实例包括非离子硅树脂系表面活性剂如二甲基硅氧烷,氨基硅烷,丙烯酰基硅烷(acrylsilane),乙烯基苄基硅烷,乙烯基苄基氨基硅烷,缩水甘油基硅烷,巯基硅烷,二甲基硅烷,聚二甲基硅氧烷,聚烷氧基硅氧烷,羟基二烯改性的硅氧烷,乙烯基改性的硅氧烷,羟基改性的硅氧烷,氨基改性的硅氧烷,羧基改性的硅氧烷,卤代的改性硅氧烷,环氧改性的硅氧烷,甲基丙烯酰氧基改性的硅氧烷,巯基改性的硅氧烷,氟改性的硅氧烷,烷基改性的硅氧烷,苯基改性的硅氧烷和氧化烯改性的硅氧烷。

[0060] 前述烃系表面活性剂和硅树脂系表面活性剂可单独使用,或者以其两种或多种的任意混合物使用。

[0061] 此外,表面活性剂的含量优选为 0.3~5.0 质量份,基于 100 质量份的填料。当表面活性剂的含量落入前述范围内时,强度(负载)直至短路发生时仍可以增加很多而基本上不降低电池特性。

[0062] <2. 第二实施方案>

[0063] 根据第二实施方案的第二非水电解液组合物是包含非水溶剂、电解质盐、基质树脂和至少含有氧化铝的填料的组合物。

[0064] 此外,该氧化铝是 α -转化率为 80%或更大的氧化铝。

[0065] 这种非水电解液组合物适用于非水电解液二次电池。

[0066] 根据第二实施方案的第二非水电解液组合物中的非水溶剂和电解质盐与上述那些相同,因此省略了有关它们的说明。

[0067] [基质树脂]

[0068] 对基质树脂没有具体的限制,只要其能够浸渍并保持前述非水溶剂、前述电解质盐和下述填料于其中即可。例如,优选组成成分包含偏二氟乙烯、六氟丙烯、聚四氟乙烯等的聚合物(即均聚物、共聚物和多组分共聚物)。其具体实例包括聚偏二氟乙烯(PVdF),聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVdF-HFP)和聚偏二氟乙烯-六氟丙烯-氯三氟乙烯共聚物(PVdF-HFP-CTFE)。

[0069] 基质树脂包括可以浸渍并保持前述非水溶剂和电解质盐于其中,进而引起溶胀、胶凝和固定的基质树脂。而且,据此可以抑制所得电池中非水电解液的液体泄漏。

[0070] 此外,优选基质树脂的含量为4~15%质量。如果基质树脂的含量小于4%质量,则存在不能胶凝非水电解液组合物的可能,而且存在不能均匀地固定填料于其中的可能。另一方面,如果基质树脂的含量超过15%质量,则可能影响电池特性,例如,降低能量密度。

[0071] [填料]

[0072] 填料是至少含有氧化铝(Al_2O_3)且氧化铝的 α -转化率为80%或更大的材料。除 α -转化率为80%或更大的氧化铝之外,填料还可以同时包含其它无机填料或有机填料。

[0073] 这种填料优选为陶瓷粉,该陶瓷粉中杂质如铁、铜、硅、钠、镁和锆(然而,当陶瓷粉含有氧化锆时,不包括锆;当陶瓷粉包含氧化镁时,不包括镁)的总和的浓度不大于100ppm。如果杂质总和的浓度超过100ppm,则存在电池特性中循环特性降低的问题。

[0074] 与氧化铝一起包含的无机填料的实例包括陶瓷粉如氧化锆(ZrO_2),氧化钛(TiO_2)和氧化镁(MgO)。这些陶瓷粉可单独或者以其两种或多种的任意混合物与 α -转化率为80%或更大的氧化铝一起使用。

[0075] 相反,对与氧化铝一起包含的有机填料没有具体的限制,只要其与非水溶剂共存时具有比基质树脂高的强度。其实例包括树脂粉如PTFE(聚四氟乙烯),PI(聚酰亚胺)和ABS树脂。这些树脂粉可单独或者以其两种或多种的任意混合物与 α -转化率为80%或更大的氧化铝一起使用。

[0076] 例如,非水电解液组合物,作为其它成分,可以包含能够分散前述填料于其中的表面活性剂。

[0077] 适宜的表面活性剂的实例包括烃系表面活性剂和硅树脂系表面活性剂。特别优选非离子烃系表面活性剂和非离子硅树脂系表面活性剂,因为它们不产生离子。

[0078] 烃系表面活性剂的实例包括非离子烃系表面活性剂如聚氧乙烯烷基醚,聚氧乙烯烷基苯基醚,烷基吡咯烷酮(例如1-辛基-2-吡咯烷酮等),烷基葡萄糖苷,脂肪酸脱水山梨糖醇酯,一或二乙醇胺脂肪酸酰胺,烷基胺的聚氧乙烯加合物,乙氧基化四甲基十二炔二醇,四甲基癸炔二醇,甘油脂肪酸酯,季戊四醇脂肪酸酯,聚氧乙烯聚氧丙烯二醇,聚乙二醇脂肪酸酯和脂肪酸聚氧乙烯山梨糖醇酯。

[0079] 聚氧乙烯烷基醚的实例包括聚氧乙烯十二烷基醚,聚氧乙烯十八烷基醚和聚氧乙烯油烯基醚。

[0080] 此外,聚氧乙烯烷基苯基醚的实例包括聚氧乙烯辛基苯基醚和聚氧乙烯壬基苯基醚。

[0081] 而且,聚乙二醇脂肪酸酯的实例包括聚乙二醇二月桂酸酯和聚乙二醇二硬脂酸酯。

[0082] 相反,硅树脂系表面活性剂的实例包括二甲基硅氧烷,氨基硅烷,丙烯酰基硅烷,乙烯基苄基硅烷,乙烯基苄基氨基硅烷,缩水甘油基硅烷,巯基硅烷,二甲基硅烷,聚二甲基硅氧烷,聚烷氧基硅氧烷,羟基二烯改性的硅氧烷,乙烯基改性的硅氧烷,羟基改性的硅氧烷,氨基改性的硅氧烷,羧基改性的硅氧烷,卤代的改性硅氧烷,环氧改性的硅氧烷,甲基丙烯酰氧基改性的硅氧烷,巯基改性的硅氧烷,氟改性的硅氧烷,烷基改性的硅氧烷,苯基改性的硅氧烷和氧化烯改性的硅氧烷。

[0083] 前述烃系表面活性剂和硅树脂系表面活性剂可单独使用,或者以其两种或多种的任意混合物使用。

[0084] 此外,表面活性剂的含量优选为 0.3 ~ 5.0 质量份,基于 100 质量份的填料。如果表面活性剂的含量落入前述范围,则强度(负载)直至短路发生时仍可以增加很多而基本上不降低电池特性。

[0085] <3. 第三或第四实施方案>

[0086] [非水电解液二次电池的构造]

[0087] 图 1 是根据本发明实施方案的非水电解液二次电池的实例的分解透视图。

[0088] 如图 1 中所示,该二次电池如此构造,使得其中安装有正极端子 11 和负极端子 12 的电池元件 20 封闭在呈薄膜状的外部构件 30 的内部。正极端子 11 和负极端子 12 分别沿例如相同的方向从内部引出到外部构件 30 的外部。正极端子 11 和负极端子 12 各自由例如金属材料如铝(Al)、铜(Cu)、镍(Ni)和不锈钢构成。

[0089] 外部构件 30,例如,由长方形的层叠薄膜构成,所述层叠薄膜是通过按尼龙薄膜、铝箔和聚乙烯薄膜的顺序粘接制成的。外部构件 30 例如如此布置,使得聚乙烯薄膜的一侧与电池元件 20 彼此相对,而且各自外缘通过熔接或者利用胶粘剂彼此接合在一起。

[0090] 在外部构件 30 与每个正极端子 11 和负极端子 12 之间嵌入接触薄膜 31,以阻止外部空气的进入。接触薄膜 31 由对正极端子 11 和负极端子 12 均有粘合性的材料构成。例如,当正极端子 11 和负极端子 12 由前述金属材料构成时,优选接触薄膜 31 由聚烯烃树脂如聚乙烯,聚丙烯,改性聚乙烯或改性聚丙烯构成。

[0091] 外部构件 30 可由具有其它结构的层叠薄膜构成,例如,用不含金属材料的层叠薄膜、聚合物薄膜如聚丙烯、金属膜等代替前述层叠薄膜。

[0092] 这里,层叠薄膜的一般构造可以描绘成(外层)/(金属箔)/(密封剂层)的层叠结构(然而,外层和密封剂层可以由多层构成)。在前述实例中,尼龙薄膜相当于外层;铝箔相当于金属箔;及聚乙烯薄膜相当于密封剂层。

[0093] 金属箔足以充当阻挡潮气渗透阻挡薄膜,不仅可以使使用铝箔,而且可以使使用不锈钢箔、镍箔、镀铁箔等。这些当中,特别适用的是铝箔,铝箔薄、重量轻且加工性优异。

[0094] 当以(外层)/(金属箔)/(密封剂层)的方式列举可以用作外部构件的构造时,其实例包括 Ny(尼龙)/Al(铝)/CPP(浇注聚丙烯),PET(聚对苯二甲酸乙二酯)/Al/CPP, PET/Al/PET/CPP, PET/Ny/Al/CPP, PET/Ny/Al/Ny/CPP, PET/Ny/Al/Ny/PE(聚乙烯), Ny/PE/Al/LLDPE(线性低密度聚乙烯), PET/PE/Al/PET/LDPE(低密度聚乙烯)和 PET/Ny/Al/LDPE/CPP。

[0095] [电池元件的构造]

[0096] 图 2 是沿图 1 所示电池元件 20 的 II-II 线的截面示意图。图 2 中,在电池元件 20

中,正极 21 和负极 22 通过由前述第一非水电解液组合物或第二非水电解液组合物构成的非水电解液组合物层 23 和隔板 24 彼此相向地布置并盘绕,且电池元件 20 的最外面的外围部分用保护胶带 25 保护。

[0097] 根据第三实施方案的第一非水电解液二次电池中的第一非水电解液组合物,以及根据第四实施方案的第二非水电解液二次电池中的第二非水电解液组合物,分别与前述的那些相同,因此省略有关它们的说明。

[0098] [正极]

[0099] 这里,例如,正极 21 具有这样的结构,其中正极活性物质层 21B 涂布在具有一对彼此相对的表面的正极集电体 21A 的两个表面或一个表面上。正极集电体 21A 包括沿纵向一端没有提供正极活性物质层 21B 的暴露部分,而正极端子 11 就安装在该暴露部分。

[0100] 举例来说,正极集电体 21A 由金属箔如铝箔、镍箔和不锈钢箔构成。

[0101] 正极活性物质层 21B,作为正极活性物质,包含能够嵌入和脱出锂离子的正极材料中的任意一种、两种或多种,并且在需要时可以进一步包含导电剂和粘结剂。

[0102] 能够嵌入和脱出锂离子的正极材料的实例包括不含锂的硫属化合物(尤其是层状化合物和尖晶石型化合物),例如,氧化物如钒氧化物(V_2O_5)、二氧化钛(TiO_2)和二氧化锰(MnO_2),硫(S),二硫化物如二硫化铁(FeS_2)、二硫化钛(TiS_2)和二硫化钼(MoS_2)以及二硒化铌($NbSe_2$);其中包含锂的含锂化合物;以及导电的聚合物,例如,聚苯胺,聚噻吩,聚乙炔和聚吡咯。

[0103] 这些当中,优选含锂化合物,因为它们包括能够获得高电压和高能量密度的化合物。这种含锂化合物的实例包括含锂和过渡金属元素的复合氧化物;及含锂和过渡金属的磷酸盐化合物。从获得高电压的观点来看,优选那些含钴(Co),镍(Ni),锰(Mn),铁(Fe),铜(Cu),锌(Zn),铬(Cr),钒(V),钛(Ti)或其任意混合物的化合物。

[0104] 这种含锂化合物典型地由下面通式(1)或(2)表示:



[0107] 在式(1)和(2)中, M^I 和 M^{II} 各自代表一种或多种过渡金属元素;r和s的数值随电池的充放电状态而变化,且通常分别满足关系式($0.05 \leq r \leq 1.10$)和($0.05 \leq s \leq 1.10$)。式(1)的化合物一般具有层状结构;式(2)的化合物一般具有橄榄石结构。

[0108] 此外,含锂和过渡金属元素的复合氧化物的具体实例包括锂钴复合氧化物($LiCoO_2$);锂镍复合氧化物($LiNiO_2$)及其固溶体($Li(Ni_t Co_u Mn_v)O_2$ ($0 < t < 1, 0 < u < 1, 0 < v < 1, (t+u+v) = 1$));锂镍钴复合氧化物($LiNi_{1-w} Co_w O_2$ ($0 < w < 1$));以及具有尖晶石结构的锂锰复合氧化物($LiMn_2 O_4$)及其固溶体($Li(Mn_{2-x} Ni_x)O_4$ ($0 < x < 2$ 和 $0 < y < 2$))。

[0109] 含锂和过渡金属元素的磷酸盐化合物的具体实例包括具有橄榄石结构的磷酸锂铁($LiFePO_4$)和磷酸锂铁锰化合物($LiFe_{1-z} Mn_z PO_4$ ($0 < z < 1$))。

[0110] 对导电剂没有具体的限制,只要其适量混合时能够赋予正极活性物质以导电性即可。其实例包括碳材料如石墨、炭黑和 ketjen 黑。这些材料可以单独或者以其两种或多种的混合物使用。此外,除碳材料之外,还可以使用金属材料或导电聚合物材料等,只要其是具有导电性的材料即可。

[0111] 作为粘结剂,可以使用该类型电池正极混合物中常用的已知粘结剂。粘结剂的

优选实例包括氟基聚合物如聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯和聚四氟乙烯；以及合成橡胶如苯乙烯-丁二烯基橡胶，氟基橡胶和乙烯-丙烯-二烯橡胶。这些材料可以单独或者以其两种或多种的混合物使用。

[0112] [负极]

[0113] 另一方面，与正极 21 类似，负极 22 具有例如这样的结构，其中负极活性物质层 22B 提供在具有一对彼此相对的表面的负极集电体 22A 的两个表面或者一个表面上。负极集电体 22A 包括沿纵向一端没有提供负极活性物质层 22B 的暴露部分，且负极端子 12 就安装在该暴露部分。

[0114] 举例来说，负极集电体 22A 由金属箔如铜箔、镍箔和不锈钢箔构成。

[0115] 负极活性物质层 22B，作为负极活性物质，包含能够嵌入和脱出锂离子的负极材料和金属锂中的任意一种、两种或多种，并且需要时可进一步包含导电剂和粘结剂。

[0116] 能够嵌入和脱出锂离子的负极材料的实例包括碳材料，金属氧化物和聚合物。

[0117] 碳材料的实例包括硬石墨化碳材料，人造石墨材料和石墨基材料。其更具体的实例包括热解碳，焦炭，石墨，玻璃碳，有机聚合物焦化材料，碳纤维，活性炭和炭黑。这些当中，焦炭的实例包括沥青焦炭，针状焦和石油焦。本文所述的有机聚合物焦化材料，是通过在适当温度烧制聚合物材料如酚树脂和呋喃树脂使之碳化而得到的材料。

[0118] 此外，金属氧化物的实例包括铁氧化物，钨氧化物和钼氧化物；及聚合物材料的实例包括聚乙炔和聚吡咯。

[0119] 而且，能够嵌入和脱出锂离子的负极材料的实例包括其组成元素包含至少一种能够与锂形成合金的金属元素和半金属元素的材料。这类负极材料可以是金属元素或半金属元素的单质、合金或化合物。此外，还可以使用至少其一部分具有一相、两相或多相的材料。

[0120] 在根据本发明的实施方案中，所述合金，除由两种或多种金属元素构成的合金之外，还包括含一种、两种或多种金属元素以及一种、两种或多种半金属元素的合金。此外，该合金可以包含非金属元素。其晶体结构的实例包括固溶体，共晶体（低共熔混合物），金属互化物，及其中两种或多种共存在晶体结构。

[0121] 这种金属元素或半金属元素的实例包括锡 (Sn)，铅 (Pb)，镁 (Mg)，铝，铟 (In)，硅 (Si)，锌 (Zn)，锑 (Sb)，铋 (Bi)，镓 (Ga)，锗 (Ge)，砷 (As)，银 (Ag)，铪 (Hf)，锆 (Zr) 和钇 (Y)。

[0122] 首先，优选属于长式周期表中第 14 族的金属元素或半金属元素；特别优选硅和锡。这是因为硅和锡具有大的嵌入混入脱出锂的能力并且能够获得高能量密度。

[0123] 锡的合金的实例包括作为除锡之外的第二组成元素包含选自硅，镁，镍，铜，铁，钴，锰，锌，铟，银，钛，锗，铋，锑和铬 (Cr) 中至少一种的合金。

[0124] 硅的合金的实例包括作为除硅之外的第二组成元素包含选自锡，镁，镍，铜，铁，钴，锰，锌，铟，银，钛，锗，铋，锑和铬中至少一种的合金。

[0125] 锡或硅的化合物的实例包括含氧 (O) 或碳 (C) 的化合物，这些化合物除锡或硅之外还可以包含前述第二组成元素。

[0126] 而且，负极材料可以是能够与锂形成复合氧化物的元素如钛。当然，金属锂可以沉积或溶解；或者锂之外的镁或铝可以沉积或溶解。

[0127] 作为导电剂和粘结剂，使用那些与正极中所使用的相同的材料。

[0128] [隔板]

[0129] 此外,隔板 24,例如,是由具有大的离子渗透性和前述机械强度的绝缘薄膜如由聚烯烃基合成树脂(例如聚丙烯、聚乙烯等)构成的多孔膜和由无机材料(例如陶瓷制成的无纺纤维等)构成的多孔膜组成的,并且可以具有其中两种或多种这类多孔膜叠合起来的结构。具体地,包含聚烯烃基多孔膜的隔板是合适的,因为其在正极 21 和负极 22 之间的可分离性优异并且能够更好地降低内部短路或者降低开路电压。

[0130] [非水电解液二次电池的制备]

[0131] 下面,说明前述非水电解液二次电池制造方法的实例。

[0132] 首先,制备正极 21。例如,在采用颗粒状正极活性物质的情况下,将正极活性物质与需要时的导电剂和粘结剂混合,制得正极混合物,将该混合物分散在分散介质如 N-甲基-2-吡咯烷酮中,制得正极混合物浆料。

[0133] 接着,将该正极混合物浆料涂布在正极集电体 21A 上,干燥然后模压形成正极活性物质层 21B。

[0134] 此外,制备负极 22。例如,在使用颗粒状负极活性物质的情况下,将负极活性物质与需要时的导电剂和粘结剂混合,制得负极混合物,然后将该负极混合物分散在分散介质如 N-甲基-2-吡咯烷酮中,制得负极混合物浆料。其后,将该负极混合物浆料涂布在负极集电体 22A 上,干燥然后模压形成负极活性物质层 22B。

[0135] 接下来,将正极端子 11 安装在正极 21 上,且将负极端子 12 安装在负极 22 上。然后,将负极 22、隔板 24、正极 21 和隔板 24 接连地层叠并盘绕,并使保护胶带 25 粘附在该盘绕的层叠体最外面的外围部分,由此形成盘绕的电极体。而且,将该盘绕的电极体置于作为外部构件 30 之实例的层叠薄膜之间,并将除一侧的外缘热熔接以形成袋状。

[0136] 其后,制备前述的非水电解液组合物,并将其由层叠薄膜开口处注入到盘绕电极体的内部,然后热熔层叠薄膜的开口并使之密封于其中。据此,形成非水电解液组合物层 23,由此完成图 1 和 2 所示的非水电解液二次电池。

[0137] 该非水电解液二次电池还可以按下列方法制备。

[0138] 例如,在制得盘绕的电极体之后不注入前述非水电解液组合物;但是该非水电解液二次电池可以如此制备:涂布非水电解液组合物于正极 21 和负极 22 上或者涂布在隔板 24 上并盘绕,制得盘绕的电极体,然后将该盘绕的电极体密封在层叠薄膜的内部。

[0139] 此外,例如,非水电解液组合物层 23 可如此形成:涂布基质聚合物(例如前述的聚偏二氟乙烯等)的单体或聚合物的溶液于负极 21 和正极 22 上或者涂布在隔板 24 上并盘绕,制得盘绕的电极体,将该盘绕的电极体装在由层叠薄膜构成的外部构件 30 内,然后向其中注入前述非水电解液组合物的其它组分。

[0140] 然而,优选单体在外部构件 30 的内部聚合的原因是,因为可以增强非水电解液组合物层 23 与隔板 24 之间的熔接性,进而使内阻降低。此外,优选非水电解液组合物等注入到外部构件 30 的内部以形成非水电解液组合物层 23 的原因是,因为可以通过更少的步骤简单地制得非水电解液二次电池。

[0141] [行为的说明]

[0142] 在上述非水电解液二次电池中,充电时,锂离子从正极活性物质层 21B 脱出并经由非水电解液组合物层 23 嵌入负极活性物质层 22B。放电时,锂离子由负极活性物质层 22B

脱出并经由非水电解液组合物层 23 嵌入正极活性物质层 21B。

实施例

[0143] 现参照下面的实施例和对比例,更详细地说明本发明,但是不应解释成本发明仅限于这些实施例和对比例。

[0144] 具体地,实施下面各实施例和对比例中所述的操作,由此制得图 1 和 2 所示的非水电解液二次电池,并对其性能进行评价。

[0145] 实施例 1-1-1

[0146] (正极的制备)

[0147] 首先,将 91 质量份作为正极活性物质的锂钴复合氧化物 (LiCoO_2),6 质量份作为导电剂的石墨和 10 质量份作为粘结剂的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 混合均匀,并将该混合物分散在 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 中,得到正极混合物浆料。

[0148] 接下来,将所得正极混合物浆料均匀地涂布在充当正极集电体的 $20\mu\text{m}$ -厚的条形铝箔的两个表面上并干燥,形成正极活性物质层。将其切割成宽 38mm、长 700mm 的形状,由此制得正极。进一步将正极端子安装在正极上。

[0149] (负极的制备)

[0150] 其次,将 90 质量份作为负极活性物质的人造石墨和 10 质量份作为粘结剂的 PVdF 均匀混合,并将该混合物分散在 NMP 中,得到负极混合物浆料。

[0151] 接下来,将所得负极混合物浆料均匀地涂布在充当负极集电体的 $10\mu\text{m}$ -厚的条形铜箔的两个表面上并干燥,形成负极混合物层。将其切割成宽 40mm、长 650mm 的形状,由此制得负极。进一步将负极端子安装在负极上。

[0152] (非水电解液组合物的制备)

[0153] 此外,通过混合 90 质量份的非水电解质溶液;10 质量份作为基质树脂的聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物 ($\text{PVdF}/\text{HFP} = 93.1/6.9$ (质量比));10 质量份作为填料的氧化铝(杂质的浓度:55ppm, α -转化率:90%);及 0.2 质量份(基于 100 质量份的填料)作为表面活性剂的烃系表面活性剂(非离子聚氧乙烯十二烷基醚),并分散该混合物,制得组合物,且使用该组合物作为非水电解液组合物。

[0154] 通过以 0.8 摩尔/kg 的浓度溶解作为电解质盐的六氟磷酸锂 (LiPF_6) 于非水溶剂中制得溶液,并使用该溶液作为非水电解质溶液,其中所述非水溶剂是通过混合碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯制得,碳酸亚乙酯与碳酸亚丙酯的比例为 6/4(质量比)。

[0155] 此外,当时的分散时间为 30 分钟。

[0156] (非水电解液二次电池的制备)

[0157] 将所得正极和负极各自涂以所得非水电解液组合物,经由 $20\mu\text{m}$ -厚充当隔板的微孔聚乙烯薄膜进行层叠,然后盘绕。然后将该盘绕的层叠体密封在由铝层叠薄膜构成的外包装材料中,由此制得该实施例的非水电解液二次电池。

[0158] 所得非水电解液二次电池的部分规范示于表 1 中。

[0159] 实施例 1-1-2 至 1-1-5 以及对比例 1-1-1 和 1-1-2

[0160] 重复与实施例 1-1-1 中相同的操作,所不同的是,在非水电解液组合物的制备中,部分规范的变化如表 1 中所示,由此得到各实施例和对比例中的非水电解液二次电池。

[0161] 表 1

[0162]

	表面活性剂		填料			短路负载 (N)	循环特性 (500 循环) (%)	OCV (V)	分散时间 (分钟)
	种类 (-)	添加量 (质量份)	杂质的浓度 (ppm)	种类 (-)	α - 转化率 (%)				
实施例 1-1-1	烃系	0.2	55	Al ₂ O ₃	90	1050	86	4.115	30
实施例 1-1-2	烃系	0.3	55	Al ₂ O ₃	90	1070	86	4.119	10
实施例 1-1-3	烃系	1.0	55	Al ₂ O ₃	90	1080	86	4.117	10
实施例 1-1-4	烃系	5.0	55	Al ₂ O ₃	90	1090	84	4.113	10
实施例 1-1-5	烃系	6.0	55	Al ₂ O ₃	90	1085	80	4.111	10
对比例 1-1-1	-	-	-	-	-	750	86	4.12	-
对比例 1-1-2	烃系	1.0	-	-	-	750	86	4.11	10

[0163] 实施例 1-2-1 至 1-2-5 以及对比例 1-1-1 和 1-1-3

[0164] 重复与实施例 1-1-1 中相同的操作,所不同的是,在非水电解液组合物的制备中,部分规范的变化如表 2 中所示,由此得到各实施例和对比例中的非水电解液二次电池。

[0165] 在下列实施例和对比例中,使用 3- 甲基丙烯酰基丙基三乙氧基硅烷作为硅树脂系表面活性剂。

[0166] 表 2

[0167]

	表面活性剂		填料			短路负载 (N)	循环特性 (500 循环) (%)	OCV (V)	分散时间 (分钟)
	种类 (-)	添加量 (质量份)	杂质的 浓度 (ppm)	种类 (-)	α - 转化率 (%)				
实施例 1-2-1	硅树脂系	0.2	55	Al ₂ O ₃	90	1050	86	4.115	30
实施例 1-2-2	硅树脂系	0.3	55	Al ₂ O ₃	90	1070	86	4.119	10
实施例 1-2-3	硅树脂系	1.0	55	Al ₂ O ₃	90	1080	86	4.117	10
实施例 1-2-4	硅树脂系	5.0	55	Al ₂ O ₃	90	1090	84	4.113	10
实施例 1-2-5	硅树脂系	6.0	55	Al ₂ O ₃	90	1090	80	4.11	10
对比例 1-1-1	-	-	-	-	-	750	86	4.12	-
对比例 1-1-3	硅树脂系	1.0	-	-	-	750	86	4.11	10

[0168] 实施例 1-3-1 至 1-3-5 以及对比例 1-1-1, 1-1-2 和 1-1-4 至 1-1-7

[0169] 重复与实施例 1-1-1 中相同的操作,所不同的是,在非水电解液组合物的制备中,部分规范的变化如表 3 中所示,由此得到各实施例和对比例中的非水电解液二次电池。

[0170] 表 3

[0171]

	表面活性剂		填料			短路负载 (N)	循环特性 (500 循环) (%)	OCV (V)	分散时间 (分钟)
	种类 (-)	添加量 (质量份)	杂质的 浓度 (ppm)	种类 (-)	α - 转化率 (%)				
实施例 1-3-1	烃系	0.2	55	ZrO ₂	-	1040	84	4.116	30
实施例 1-3-2	烃系	0.3	55	ZrO ₂	-	1060	86	4.119	10
实施例 1-3-3	烃系	1.0	55	ZrO ₂	-	1070	86	4.117	10
实施例 1-3-4	烃系	5.0	55	ZrO ₂	-	1080	84	4.113	10
实施例 1-3-5	烃系	6.0	55	ZrO ₂	-	1080	80	4.11	10
对比例 1-1-1	-	-	-	-	-	750	86	4.12	-
对比例 1-1-2	烃系	1.0	-	-	-	750	86	4.11	10
对比例 1-1-4	-	-	20	ZrO ₂	-	1040	86	4.12	30
对比例 1-1-5	-	-	55	ZrO ₂	-	1040	86	4.116	30
对比例 1-1-6	-	-	100	ZrO ₂	-	1040	86	4.11	30
对比例 1-1-7	-	-	150	ZrO ₂	-	1040	85	4.095	30

[0172] 实施例 1-4-1 至 1-4-5 以及对比例 1-1-1, 1-1-3 和 1-1-4 至 1-1-7

[0173] 重复与实施例 1-1-1 中相同的操作, 所不同的是, 在非水电解液组合物的制备中, 部分规范的变化如表 4 中所示, 由此得到各实施例和对比例中的非水电解液二次电池。

[0174] 表 4

[0175]

	表面活性剂		填料			短路负载 (N)	循环特性 (500 循环) (%)	OCV (V)	分散时间 (分钟)
	种类 (-)	添加量 (质量份)	杂质的 浓度 (ppm)	种类 (-)	α - 转化率 (%)				
实施例 1-4-1	硅树脂系	0.2	55	ZrO ₂	-	1030	86	4.115	30
实施例 1-4-2	硅树脂系	0.3	55	ZrO ₂	-	1050	86	4.119	10
实施例 1-4-3	硅树脂系	1.0	55	ZrO ₂	-	1070	85	4.117	10
实施例 1-4-4	硅树脂系	5.0	55	ZrO ₂	-	1080	84	4.113	10
实施例 1-4-5	硅树脂系	6.0	55	ZrO ₂	-	1080	80	4.109	30
对比例 1-1-1	-	-	-	-	-	750	86	4.12	-
对比例 1-1-3	硅树脂系	1.0	-	-	-	750	86	4.11	10
对比例 1-1-4	-	-	20	ZrO ₂	-	1040	86	4.12	30
对比例 1-1-5	-	-	55	ZrO ₂	-	1040	86	4.116	30
对比例 1-1-6	-	-	100	ZrO ₂	-	1040	86	4.11	30
对比例 1-1-7	-	-	150	ZrO ₂	-	1040	85	4.095	30

[0176] 实施例 1-5-1 至 1-5-3 以及对比例 1-1-1, 1-1-2 和 1-1-8 至 1-1-10

[0177] 重复与实施例 1-1-1 中相同的操作, 所不同的是, 在非水电解液组合物的制备中, 部分规范的变化如表 5 中所示, 由此得到各实施例和对比例中的非水电解液二次电池。

[0178] 表 5

[0179]

	表面活性剂		填料			短路负载 (N)	循环特性 (500 循环 (%))	OCV (V)	分散时间 (分钟)
	种类 (-)	添加量 (质量份)	杂质的 浓度 (ppm)	种类 (-)	α - 转化率 (%)				
实施例 1-5-1	烃系	0.3	55	TiO ₂	-	1060	86	4.119	10
实施例 1-5-2	烃系	1.0	55	TiO ₂		1070	85	4.117	10
实施例 1-5-3	烃系	5.0	55	TiO ₂	-	1080	83	4.113	10
对比例 1-1-1	-	-	-	-	-	750	86	4.12	-
对比例 1-1-2	烃系	1.0	-	-	-	750	86	4.11	10
对比例 1-1-8	-	-	20	TiO ₂	-	1050	86	4.12	30
对比例 1-1-9	-	-	55	TiO ₂	-	1050	86	4.116	30
对比例 1-1-10	-	-	100	TiO ₂	-	1050	86	4.11	30

[0180] 实施例 1-6-1 至 1-6-3 以及对比例 1-1-1, 1-1-3 和 1-1-8 至 1-1-10

[0181] 重复与实施例 1-1-1 中相同的操作, 所不同的是, 在非水电解液组合物的制备中, 部分规范的变化如表 6 中所示, 由此得到各实施例和对比例中的非水电解液二次电池。

[0182] 表 6

[0183]

	表面活性剂		填料			短路负载 (N)	循环特性 (500 循环 (%))	OCV (V)	分散时间 (分钟)
	种类 (-)	添加量 (质量份)	杂质的 浓度 (ppm)	种类 (-)	α - 转化率 (%)				
实施例 1-6-1	硅树脂系	0.3	55	TiO ₂	-	1050	85	4.119	10
实施例 1-6-2	硅树脂系	1.0	55	TiO ₂		1070	85	4.117	10
实施例 1-6-3	硅树脂系	5.0	55	TiO ₂	-	1080	84	4.113	10
对比例 1-1-1	-	-	-	-	-	750	86	4.12	-
对比例 1-1-3	硅树脂系	1.0	-	-	-	750	86	4.11	10
对比例 1-1-8	-	-	20	TiO ₂	-	1050	86	4.12	30
对比例 1-1-9	-	-	55	TiO ₂	-	1050	86	4.116	30
对比例 1-1-10	-	-	100	TiO ₂	-	1050	86	4.11	30

[0184] 实施例 1-7-1 至 1-7-3 以及对比例 1-1-1, 1-1-2 和 1-1-11 至 1-1-13

[0185] 重复与实施例 1-1-1 中相同的操作, 所不同的是, 在非水电解液组合物的制备中, 部分规范的变化如表 7 中所示, 由此得到各实施例和对比例中的非水电解液二次电池。

[0186] 表 7

[0187]

	表面活性剂		填料			短路负载 (N)	循环特性 (500 循环) (%)	OCV (V)	分散时间 (分钟)
	种类 (-)	添加量 (质量份)	杂质的 浓度 (ppm)	种类 (-)	α - 转化率 (%)				
实施例 1-7-1	烃系	0.3	55	MgO	-	1060	86	4.119	10
实施例 1-7-2	烃系	1.0	55	MgO	-	1070	86	4.117	10
实施例 1-7-3	烃系	5.0	55	MgO	-	1080	84	4.113	10
对比例 1-1-1	-	-	-	-	-	750	86	4.12	-
对比例 1-1-2	烃系	1.0	-	-	-	750	86	4.11	10
对比例 1-1-11	-	-	20	MgO	-	1040	86	4.12	30
对比例 1-1-12	-	-	55	MgO	-	1040	86	4.116	30
对比例 1-1-13	-	-	100	MgO	-	1040	86	4.11	30

[0188] 实施例 1-8-1 至 1-8-3 以及对比例 1-1-1, 1-1-3 和 1-1-11 至 1-1-13

[0189] 重复与实施例 1-1-1 中相同的操作, 所不同的是, 在非水电解液组合物的制备中, 部分规范的变化如表 8 中所示, 由此得到各实施例和对比例中的非水电解液二次电池。

[0190] 表 8

[0191]

	表面活性剂		填料			短路负载 (N)	循环特性 (500 循环) (%)	OCV (V)	分散时间 (分钟)
	种类 (-)	添加量 (质量份)	杂质的 浓度 (ppm)	种类 (-)	α - 转化率 (%)				
实施例 1-8-1	硅树脂系	0.3	55	MgO	-	1050	86	4.119	10
实施例 1-8-2	硅树脂系	1.0	55	MgO	-	1070	86	4.117	10
实施例 1-8-3	硅树脂系	5.0	55	MgO	-	1080	84	4.113	10
对比例 1-1-1	-	-	-	-	-	750	86	4.12	-
对比例 1-1-3	硅树脂系	1.0	-	-	-	750	86	4.11	10
对比例 1-1-11	-	-	20	MgO	-	1040	86	4.12	30
对比例 1-1-12	-	-	55	MgO	-	1040	86	4.116	30
对比例 1-1-13	-	-	100	MgO	-	1040	86	4.11	30

[0192] 实施例 2-1-1

[0193] (正极的制备)

[0194] 首先, 将 91 质量份作为正极活性物质的锂钴复合氧化物 (LiCoO_2), 6 质量份作为导电剂的石墨, 及 10 质量份作为粘结剂的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 均匀混合, 并将该混合物分散在 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 中, 得到正极混合物浆料。

[0195] 接下来, 将所得正极混合物浆料均匀涂布在充当正极集电体的 $20\ \mu\text{m}$ -厚的条形铝箔的两个表面上并干燥, 形成正极活性物质层。将切割成尺寸为宽 38mm、长 700mm 的形状, 由此制得正极。将正极端子进一步安装在正极上。

[0196] (负极的制备)

[0197] 其次, 将 90 质量份作为负极活性物质的人造石墨和 10 质量份作为粘结剂的 PVdF 均匀混合, 并将该混合物分散在 NMP 中, 得到负极混合物浆料。

[0198] 接下来,将所得负极混合物浆料均匀涂布在充当负极集电体的 $10\mu\text{m}$ -厚的条形铜箔的两个表面上并干燥,形成负极混合物层。将其切割成尺寸为宽 40mm、长 650mm 的形状,由此制得负极。进一步将负极端子安装在负极上。

[0199] (非水电解液组合物的制备)

[0200] 此外,通过混合 90 质量份的非水电解质溶液,10 质量份作为基质树脂的聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVdF/HFP = 93.1/6.9(质量比))和 10 质量份作为填料的氧化铝(杂质的浓度:20ppm, α -转化率:90%)并分散该混合物,制得组合物,并使用该组合物作为非水电解液组合物。

[0201] 通过以 0.8 摩尔/kg 的浓度溶解电解质盐六氟磷酸锂(LiPF_6)于非水溶剂中制得溶液,并利用该溶液作为非水电解质溶液,其中所述非水溶剂是通过混合碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯制得,所述碳酸亚乙酯与碳酸亚丙酯的比例为 6/4(质量比)。

[0202] 此外,当时的分散时间为 30 分钟。

[0203] (非水电解液二次电池的制备)

[0204] 将所得正极和负极各自涂以所得非水电解液组合物,经由充当隔板的 $20\mu\text{m}$ -厚微孔聚乙烯薄膜层叠,然后盘绕。将该盘绕的层叠体密封在由铝层叠薄膜构成的外部材料中,由此得到该实施例的非水电解液二次电池。

[0205] 所得非水电解液二次电池的部分规范示于表 9 中。

[0206] 实施例 2-1-2 至 2-1-6 和对比例 2-1-1

[0207] 重复与实施例 2-1-1 中相同的操作,所不同的是,在非水电解液组合物的制备中,部分规范的变化如表 9 中所示,由此得到各实施例和对比例中的非水电解液二次电池。

[0208] 表 9

[0209]

	表面活性剂		填料			短路负载 (N)	循环特性 (500 循环) (%)	OCV (V)	分散时间 (分钟)
	种类 (-)	添加量 (质量份)	杂质的 浓度 (ppm)	种类 (-)	α - 转化率 (%)				
实施例 2-1-1	-	-	20	Al_2O_3	90	1050	86	4.12	30
实施例 2-1-2	-	-	55	Al_2O_3	90	1050	86	4.116	30
实施例 2-1-3	-	-	100	Al_2O_3	90	1050	86	4.11	30
实施例 2-1-4	-	-	150	Al_2O_3	90	1050	85	4.095	30
实施例 2-1-5	-	-	55	Al_2O_3	80	1040	84	4.11	30
实施例 2-1-6	-	-	55	Al_2O_3	100	1050	87	4.116	30
对比例 2-1-1	-	-	55	Al_2O_3	75	1050	80	4.108	30

[0210] [性能的评价]

[0211] 就下列性能,评价由此得到的各实施例和对比例中的电池,所得结果同样示于表 1~9 中。

[0212] (短路负载)

[0213] 用 SUS- 制成的棒条以 3mm/ 分钟的速度施压于电池中央, 所述棒条的直径为 10mm、顶锥角为 45° 且 $R = 4\text{mm}$, 并测量发生短路时施加于电池的负载。1000N 或更大的数值被视为满意的。

[0214] (循环特性)

[0215] 将电池在 4.2V 和 1C 充电 3 小时然后以 1C 放电至 3.0V, 该操作被定义为一个循环, 并重复该操作。优选的是, 500 个循环之后的保留率为 80% 或更大。

[0216] (开路电压 (OCV))

[0217] 将电池以 4.2V 和 1C 充电 3 小时, 然后使之在大气中和 80°C 静置 4 天。待使电池静置之后, 测量其开路电压。优选的是, 4 天之后的开路电压为 4.1

[0218] V 或更大。

[0219] 从表 1 可以看出, 落入所要求范围的实施例 1-1-1 至 1-1-5 增强短路负载又不显著地降低电池特性如循环特性和 OCV, 相比于落入所要求范围之外的对比例 1-1-1 和 1-1-2。具体地, 可以看出, 实施例 1-1-2 至 1-1-4 更多地增强短路负载又基本不降低电池特性如循环特性和 OCV。

[0220] 从表 2 可以看出, 落入所要求范围的实施例 1-2-1 至 1-2-5 增强短路负载又不显著地降低电池特性如循环特性和 OCV, 相比于落入所要求范围之外的对比例 1-1-1 和 1-1-3。具体地, 可以看出, 实施例 1-2-2 至 1-2-4 更多地增强短路负载又基本不降低电池特性如循环特性和 OCV。

[0221] 从表 3 可以看出, 落入所要求范围的实施例 1-3-1 至 1-3-5 增强短路负载又不显著地降低电池特性如循环特性和 OCV, 相比于落入所要求范围之外的对比例 1-1-1 和 1-1-2。具体地, 可以看出, 实施例 1-3-2 至 1-3-4 更多地增强短路负载又基本不降低电池特性如循环特性和 OCV, 相比于对比例 1-1-1, 1-1-2 和 1-1-4 至 1-1-7。

[0222] 从表 4 可以看出, 落入所要求范围的实施例 1-4-1 至 1-4-5 增强短路负载又不显著地降低电池特性如循环特性和 OCV, 相比于落入所要求范围之外的对比例 1-1-1 和 1-1-3。具体地, 可以看出, 实施例 1-4-2 至 1-4-4 更多地增强短路负载又基本不降低电池特性如循环特性和 OCV, 相比于对比例 1-1-1, 1-1-3 和 1-1-4 至 1-1-7。

[0223] 从表 5 可以看出, 落入所要求范围的实施例 1-5-1 至 1-5-3 增强短路负载又不显著地降低电池特性如循环特性和 OCV, 相比于落入所要求范围之外的对比例 1-1-1 和 1-1-2。具体地, 可以看出, 实施例 1-5-1 至 1-5-3 更多地增强短路负载又基本不降低电池特性如循环特性和 OCV, 相比于对比例 1-1-1, 1-1-2 和 1-1-8 至 1-1-10。

[0224] 从表 6 可以看出, 落入所要求范围的实施例 1-6-1 至 1-6-3 增强短路负载又不显著地降低电池特性如循环特性和 OCV, 相比于落入所要求范围之外的对比例 1-1-1 和 1-1-3。具体地, 可以看出, 实施例 1-6-1 至 1-6-3 更多地增强短路负载又基本不降低电池特性如循环特性和 OCV, 相比于对比例 1-1-1, 1-1-3 和 1-1-8 至 1-1-10。

[0225] 从表 7 可以看出, 落入所要求范围的实施例 1-7-1 至 1-7-3 增强短路负载又不显著地降低电池特性如循环特性和 OCV, 相比于落入所要求范围之外的对比例 1-1-1 和 1-1-2。具体地, 可以看出, 实施例 1-7-1 至 1-7-3 更多地增强短路负载又基本不降低电池特性如循环特性和 OCV, 相比于对比例 1-1-1, 1-1-2 和 1-1-11 至 1-1-13。

[0226] 从表 8 可以看出, 落入所要求范围的实施例 1-8-1 至 1-8-3 增强短路负载又不

显著地降低电池特性如循环特性和 OCV, 相比于落入所要求范围之外的对比例 1-1-1 和 1-1-3。具体地, 可以看出, 实施例 1-8-1 至 1-8-3 更多地增强短路负载又基本不降低电池特性如循环特性和 OCV, 相比于对比例 1-1-1, 1-1-3 和 1-1-11 至 1-1-13。

[0227] 从表 9 可以看出, 落入所要求范围的实施例 2-1-1 至 2-1-6 增强短路负载又不显著地降低电池特性如循环特性和 OCV, 相比于落入所要求范围之外的对比例 2-1-1。

[0228] 此外, 从表 9 可以看出, α -转化率更优选为 90% 或更大。而且, 从表 9 可以看出, 杂质的浓度更优选不大于 100ppm。

[0229] 尽管已经参照实施方案和工作实施例说明了本发明, 但是不应理解为本发明限于前述实施方案和工作实施例, 而是在本发明的构思范围内可以作出各种修改。

[0230] 例如, 在前述实施方案, 尽管已经说明了其中提供有层叠和盘绕的正极 21 和负极 22 的电池元件 20 的情形, 但是本发明还可以应用于其中具有一对层叠的正极和负极的板状电池元件的情形或者其中提供有多个层叠的正极和负极的层叠型电池元件的情形。

[0231] 而且, 如前所述, 尽管本发明涉及采用锂作为电极反应物的电池, 但是本发明的技术思想还可以应用于采用其它碱金属如钠 (Na) 和钾 (K), 碱土金属如镁 (Mg) 和钙 (Ca), 或者其它轻金属如铝的情形。

[0232] 本申请包含 2009 年 4 月 27 日提交给日本专利局的日本优先权专利申请 JP 2009-108064 中所公开的主题, 该申请的全部内容引入本文作为参考。

[0233] 本领域的技术人员应当理解, 依据设计需要及其它因素, 可能出现各种修改、次级组合、组合和变更, 只要它们落入所附权利要求或其等价物的范围内。

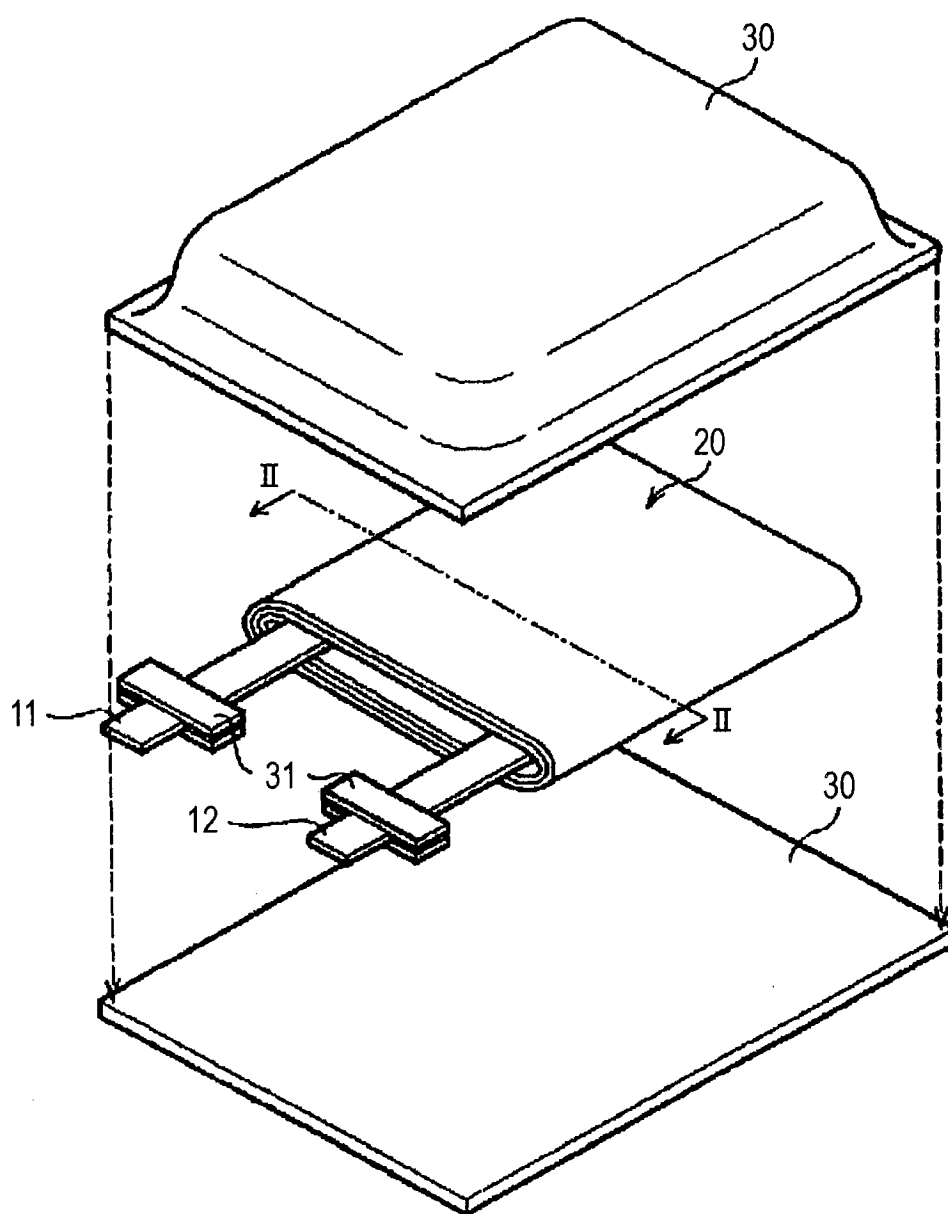


图 1

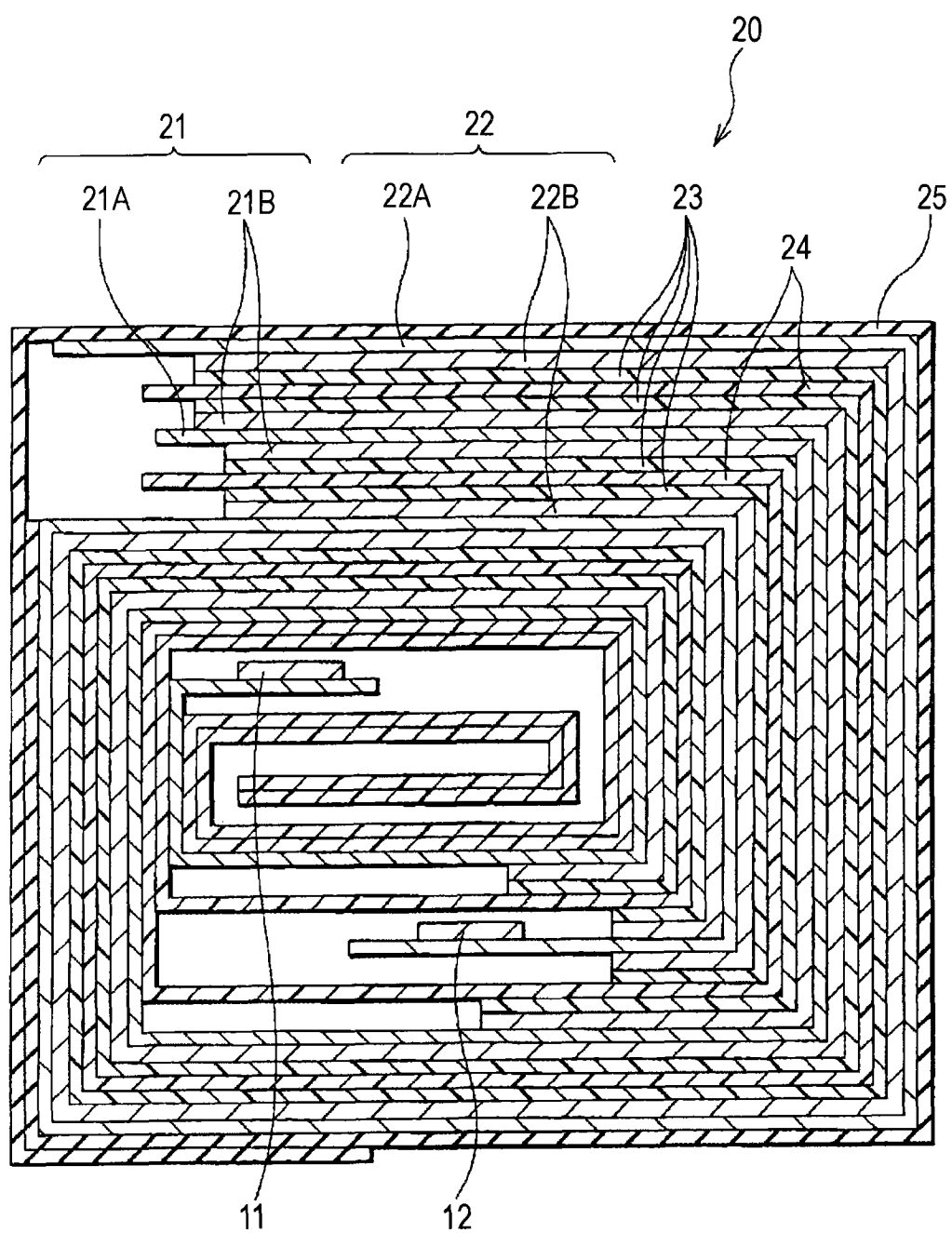


图 2