

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610130980.2

[51] Int. Cl.

H01M 10/40 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

[45] 授权公告日 2010年1月20日

[11] 授权公告号 CN 100583541C

[22] 申请日 2006.12.13

[21] 申请号 200610130980.2

[30] 优先权

[32] 2005.12.13 [33] JP [31] 359135/05

[32] 2006.7.18 [33] JP [31] 195608/06

[73] 专利权人 索尼株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 胁田真也 冈江功弥 牛尾洋介

竹内由明 德岳棹有

[56] 参考文献

JP2004-342585A 2004.12.2

US5993997A 1999.11.30

US2003/0073005A1 2003.4.17

EP1365463A2 2003.11.26

CN1322027A 2001.11.14

审查员 马 磊

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 宋 莉 贾静环

权利要求书2页 说明书21页 附图2页

[54] 发明名称

电池

[57] 摘要

提供一种能够获得高能量密度和良好的循环特性的电池。正极活性材料层厚度为 $100\mu\text{m}$ 到 $130\mu\text{m}$ 。负极活性材料层的厚度从 $85\mu\text{m}$ 到 $120\mu\text{m}$ ，且其体积密度为 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 到 $1.85\text{g}/\text{cm}^3$ 。电解液包含 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮。因此，即使当正极活性材料层和负极活性材料层的厚度增加时，负极中锂的扩散和接受也可改善，并可得到良好的循环特性。

1、一种电池, 包括:

正极;

负极; 和

电解液,

其中该正极具有厚度为100 μm 到130 μm 的正极活性材料层,

该负极具有包含碳材料的负极活性材料层, 该负极活性材料层厚度为85 μm 到120 μm 和体积密度为1.7g/cm³到1.85 g/cm³, 并且

该电解液包括含有4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮的溶剂。

2、根据权利要求1的电池, 其中该溶剂中4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮的含量在0.1wt%到30wt%的范围内。

3、根据权利要求1的电池, 其中在该溶剂中4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮的含量为A, 以wt%计, 并且该碳材料的比表面积为B, 以m²/g计, 该比表面积B与该含量A的比B/A在0.02到1.3的范围内。

4、根据权利要求1的电池, 其中该溶剂进一步包含碳酸亚丙酯。

5、根据权利要求1的电池, 其中该溶剂进一步包含硫化乙烯。

6、根据权利要求1的电池, 其中该电解液进一步包含六氟磷酸锂。

7、根据权利要求1的电池, 其中该碳材料包括选自石墨、可石墨化碳和非石墨化碳的至少一种。

8、根据权利要求1的电池, 其中该碳材料包括石墨, 其中在X-射线衍射中在C轴方向上的晶格间距 d_{002} 在0.338nm以下, 峰强度比 I_D/I_G 超过0.01并等于或小于2.0, 其中在采用波长为514.5nm的氩激光的拉曼光谱中, 处于1570cm⁻¹到1630cm⁻¹区域内的峰强度为 I_G , 和处于1350cm⁻¹到1370cm⁻¹区域内的峰强度为 I_D 。

9、根据权利要求8的电池, 其中该石墨的堆密度为1.2g/cm³或更大, 且破坏强度为50MPa或更高。

10、根据权利要求1的电池, 其中该溶剂进一步包含碳酸亚乙烯酯。

11、根据权利要求10的电池, 其中该溶剂中4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮的含量在0.1wt%到20wt%的范围内。

12、根据权利要求10的电池, 其中该溶剂中碳酸亚乙烯酯的含量在0.2wt%到5wt%的范围内。

13、根据权利要求10的电池，其中该溶剂中4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮的含量在0.1wt%到20wt%的范围内，

该溶剂中碳酸亚乙烯酯的含量在0.2wt%到5wt%的范围内，并且

其中该溶剂中4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮的含量为A，以wt%计，该碳材料的比表面积为B，以 m^2/g 计，该比表面积B与该含量A的比B/A在0.02到1.3的范围内。

14、根据权利要求10的电池，其中该溶剂中进一步包含碳酸甲乙酯。

15、根据权利要求10的电池，其中该溶剂进一步包含碳酸亚丙酯。

16、根据权利要求10的电池，其中该电解液进一步包含六氟磷酸锂。

17、根据权利要求11的电池，其中该溶剂中碳酸亚乙烯酯与4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮的重量比在0.02到10的范围内。

电池

相关申请的交叉引用

本发明包含与在2005年12月13日向日本专利局提交的日本专利申请JP 2005-359135和在2006年7月18日向日本专利局提交的日本专利申请JP 2006-195608的主题，在此将其全部内容以引用的方式并入本文中。

技术领域

本发明涉及一种使用碳材料作为负极活性材料的电池。

背景技术

近年来，已积极促进了以移动电话、PDA(个人数字助手)和笔记本个人电脑为代表的便携电子设备的小型化和重量减轻。作为其中的一部分，强烈需要改善作为用于这些电子设备的驱动能源的电池的能量密度，尤其是二次电池的能量密度。

作为能够提供高能量密度的二次电池，例如，使用锂(Li)作为电极反应物的二次电池是已知的。具体地说，使用能够嵌入和脱嵌锂的碳材料用于负极的锂离子二次电池实际上已经被广泛应用。然而，在使用碳材料用于负极的锂离子二次电池中，技术已经发展到接近它的理论容量的程度。因此，作为进一步改善能量密度的方法，已考虑增加活性材料层的厚度以增加电池中活性材料层的比例，并且降低集电体和隔膜的比例(参考日本未审查专利申请公开 No. 9-204936)。

发明内容

然而，当增加活性材料层的厚度而不改变电池的容积时，集电体的面积相对减小。因此，当充电时，负极的电流密度增加。结果，负极中锂的扩散和锂的电化学接受的容量不足，因此锂金属容易沉积。在上述负极中沉积的锂金属容易钝化，导致循环特性的显著降低。因此，增加活性材料层的厚度很困难。

由于上述原因，在本发明中，期望提供一种能够获得高能量密度和优异循环特性的电池。

根据发明的实施方式，提供了一种包含正极、负极和电解液的电池。正极具有厚度为 $100\mu\text{m} - 130\mu\text{m}$ 的正极活性材料层。负极具有含有碳材料作为负极活性材料的负极活性材料层，该负极活性材料层的厚度为 $85\mu\text{m} - 120\mu\text{m}$ 并且其体积密度为 $1.7\text{g}/\text{cm}^3 - 1.85\text{g}/\text{cm}^3$ 。电解液包含具有 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮的溶剂。

根据发明实施方式的电池，电解液含有 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮。因此，在负极上可以形成良好的涂层。因此，即使当负极活性材料层的厚度增加并且其体积密度增加时，负极中锂的扩散和接受也可改善。因此，防止锂金属在负极上的沉积。因此，可改善能量密度，并可得到良好的循环特性。

特别是，当溶剂中 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮的含量范围为 $0.1\text{wt}\% - 30\text{wt}\%$ 时，或当在负极中碳材料的比表面积 $B(\text{m}^2/\text{g})$ 与溶剂中 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮的含量 $A(\text{wt}\%)$ 的比 B/A 在 0.02 到 1.3 的范围内时，可得到更好的效果。

另外，当电解液包含六氟磷酸锂时，获得与 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮的协同效用，因此可形成更加良好的涂层。因此，可获得更高的效果。

另外，当电解液中含有碳酸亚乙烯酯时，可形成更致密且高质量的复合涂层，因此可预计得到更好的性能改善。

本发明的其它和进一步的目的、特点和优点将在下面描述中更充分地体现。

附图说明

图 1 是显示根据发明实施方式的二次电池结构的横截面图。

图 2 是显示图 1 中示出的二次电池的螺旋卷绕电极体的放大部分的横截面图。

具体实施方式

下面参考附图将对发明的实施方式进行详细描述。

图 1 显示根据发明实施方式的二次电池结构的横截面图。该二次电池是所谓的圆柱型电池，并且在近似中空圆柱形状的电池壳 11 内部具有螺旋卷绕电极体 20，其中带状正极 21 和带状负极 22 与在其中的隔膜 23 螺旋

卷绕。电池壳 11 由例如镀镍(Ni)的铁(Fe)制成。电池壳 11 的一端封闭, 另一端开口。在电池壳 11 内部, 一对绝缘板 12 和 13 分别布置垂直于卷绕外围表面, 使得螺旋卷绕电极体 20 夹在绝缘板 12 和 13 之间。

在电池壳 11 的开口端, 通过垫片 17 填隙将电池盖 14、以及设置在电池盖 14 内部的安全阀机构 15 和 PTC(正极温度系数)器件 16 附上。由此密封电池壳 11 内部。电池盖 14 由例如与电池壳 11 相似的材料制成。安全阀机构 15 通过 PTC 器件 16 与电池盖 14 电连接。当由于内部短路、外部加热等而导致电池的内部压力达到一定水平或更高时, 圆盘板 15A 回挠以切断电池盖 14 和螺旋卷绕电极体 20 之间的电连接。当温度升高时, PTC 器件 16 通过增加电阻值来限制电流, 以防止由大电流产生的不正常热量。垫片 17 由例如绝缘材料制成, 并且其表面涂覆有沥青。

例如, 中心销 24 插入螺旋卷绕电极体 20 的中心。由铝(Al)等制成的正极引线 25 连接螺旋卷绕电极体 20 的正极 21 上。由镍等制成的负极引线 26 连接到负极 22 上。正极引线 25 通过焊接到安全阀机构 15 上而电连接至电池盖 14。负极引线 26 焊接并电连接于电池壳 11。

图 2 显示在图 1 中示出的螺旋卷绕电极体 20 的放大部分。正极 21 具有其中例如在具有一对相反表面的正极集电体 21A 的两个表面均提供正极活性材料层 21B 的结构。尽管未示出, 但是正极活性材料层 21B 可以仅提供在正极集电体 21A 的一个表面上。正极集电体 21A 由例如金属箔如铝箔、镍箔和不锈钢箔制成。

正极活性材料层 21B 包含例如一种或多种能够嵌入或脱出作为电极反应物的锂的正极材料作为正极活性材料。作为能够嵌入或脱出锂的正极材料, 例如可列举含锂化合物如氧化锂、硫化锂、含锂的插层化合物以及锂磷酸盐化合物。特别是, 优选含锂和过渡金属元素的复合氧化物或含锂和过渡金属元素的磷酸盐化合物。尤其是, 优选含有钴(Co)、镍、锰(Mn)、铁、铝、钒(V)、和钛(Ti)中的至少一种作为过渡金属元素的化合物。其化学式例如可以表示为 Li_xMIO_2 或 Li_yMIPO_4 。在式中, MI 和 MII 包括一种或多种过渡金属元素。x 和 y 的值根据电池的充电和放电的状态而变化, 且通常在 $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.05 \leq y \leq 1.10$ 的范围内。

作为含锂和过渡金属元素的复合氧化物的具体实例, 可列举锂钴复合氧化物 (Li_xCoO_2)、锂镍复合氧化物 (Li_xNiO_2)、锂镍钴复合氧化物

($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_2$ ($z < 1$)), 锂镍钴锰复合氧化物($\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-v-w)}\text{Co}_v\text{Mn}_w\text{O}_2$ ($v+w < 1$)), 具有尖晶石结构的锂锰复合氧化物(LiMn_2O_4)等。作为含锂和过渡金属元素的磷酸盐化合物的具体实例, 可列举锂铁磷酸盐化合物(LiFePO_4)或锂铁锰磷酸盐化合物($\text{LiFe}_{1-u}\text{Mn}_u\text{PO}_4$ ($u < 1$))。

作为能够嵌入或脱出锂的正极材料, 可列举其它金属化合物或聚合物材料。作为其它金属化合物, 例如可列举氧化物如氧化钛、氧化钒和二氧化锰, 或二硫化物如硫化钛和硫化钼。作为聚合物材料, 例如可列举聚苯胺或聚噻吩。

如果必要, 正极活性材料层 21B 可以含有电导体或粘合剂。作为电导体, 例如可列举石墨、炭黑和 Ketjen 黑的碳材料。可以单独使用其一种, 或也可以通过混合使用两种或多种。此外, 除了碳材料, 还可使用金属材料、导电聚合物材料等, 只要该材料具有导电性。作为粘合剂, 例如可列举合成橡胶如丁苯橡胶、氟化橡胶和三元乙丙橡胶, 或聚合物材料如聚偏二氟乙烯。以单独使用其一种, 或通过混合使用两种或多种。

负极 22 具有其中在具有一对相反表面的负极集电体 22A 的两个表面上均提供负极活性材料层 22B 的结构。尽管未示出, 但是负极活性材料层 22B 可以仅提供在负极集电体 22A 的一个表面上。负极集电体 22A 由例如金属箔如铜箔、镍箔和不锈钢箔制成。

负极活性材料层 22B 包含例如一种或多种能够插入和脱出作为电极反应物的锂的负极材料作为负极活性材料。如果必要, 例如, 负极活性材料层 22B 可以含有与正极活性材料层 21B 类似的粘合剂。作为能够插入和脱出锂的负极材料, 例如, 可列举碳材料如石墨、非石墨化碳(难石墨化碳)、可石墨化碳(易石墨化碳)。这种碳材料是优选的, 因为在充电和放电中晶体结构变化极小, 可获得高的充电和放电容量, 可获得良好的充电和放电循环特性。特别地, 由于石墨具有大的电化学当量并且提供高的能量密度, 因此优选石墨。天然石墨和人造石墨均可以使用。

优选这样的石墨, 其中在 X-射线衍射中在 C 轴方向上的晶格间距 d_{002} 在 0.338nm 以下, 和峰强度比 I_D/I_G 超过 0.01 并等于或小于 2.0, 其中在采用波长为 514.5nm 氩激光的拉曼光谱中, 处于 1570cm^{-1} 到 1630cm^{-1} 区域的峰强度为 I_G , 和处于 1350cm^{-1} 到 1370cm^{-1} 区域的峰强度为 I_D 。可以通过 X-射线衍射法测量晶格间距 d_{002} , 例如, 将 $\text{CuK}\alpha$ 射线用作 X-射线, 高纯度

硅用作标准物质("Carbon fiver", Sugiro Otani, pp.733-742, 1986, Kindai Hensyu)。此外,石墨的真密度优选为 2.10g/cm^3 或更大,更优选为 2.18g/cm^3 或更大。

另外,石墨的堆密度优选为 1.2g/cm^3 或更大,其破坏强度优选为 50MPa 或更大。这样,即使当压制负极活性材料层 22B 以增加体积密度时,可保持石墨的层状结构,并且可平稳地保持锂的插入和脱出反应。石墨颗粒的破坏强度可以通过数学式 1 获得:

数学式 1

$$St(Sx)=2.8P/(\pi \times d \times d)$$

这里 $St(Sx)$ 代表破坏强度(Pa), P 代表测试中的力(N), d 代表颗粒的平均粒径(mm)。平均粒径 d 可以通过例如激光衍射粒径分布测试设备来测定。

优选这样的非石墨化碳,其中(002)平面的面间距是 0.37nm 或更大,真密度在 1.70g/cm^3 以下,在空气中在 700°C 或更高下在差热分析(DTA)中未显示放热峰。

另外,在二次电池中,通过增加正极活性材料层 21B 和负极活性材料层 22B 的厚度,可以减小电池中的正极集电体 21A、负极集电体 22A 和隔膜 23 的体积,且可改善能量密度。正极活性材料层 21B 对于正极集电体 21A 的一个表面的厚度范围为 $100\mu\text{m}$ 到 $130\mu\text{m}$,对于正极集电体 21A 的两个表面的总厚度范围为 $200\mu\text{m}$ 到 $260\mu\text{m}$ 。负极活性材料层 22B 对于负极集电体 22A 的一个表面的厚度范围为 $85\mu\text{m}$ 到 $120\mu\text{m}$,对于负极集电体 22A 的两个表面的总厚度为 $170\mu\text{m}$ 到 $240\mu\text{m}$ 。当正极活性材料层 21B 和负极活性材料层 22B 的厚度增加时,可改善能量密度。然而,当厚度过度增加时,锂的接受降低,且电池特性如重负荷特性和循环特性降低。

另外,负极活性材料层 22B 的体积密度范围为 1.7g/cm^3 到 1.85g/cm^3 。当体积密度减小时,电池中填充的活性材料的量降低,且因此难以充分地改善能量密度。同时,当体积密度高时,锂的接受降低,且因此电池特性如重负荷特性和循环特性降低。

隔膜 23 将正极 21 和负极 22 分开,防止由于两个电极接触而造成的短路,并允许锂离子通过。隔膜 23 由例如合成树脂的多孔膜如聚四氟乙烯、聚丙烯和聚乙烯或陶瓷膜制成。隔膜 23 可具有其中前述两种或多种多孔膜层叠的结构。特别地,优选由聚烯烃制成的多孔膜,由于它具有优异的防

短路能力并通过断路作用提供电池改善的安全性。尤其是，优选聚乙烯作为构成隔膜 23 的材料，因为它在 100°C-160°C 内提供断路作用并且具有良好的电化学稳定性。此外，还优选聚丙烯。另外，只要树脂具有化学稳定性，这种树脂可通过与聚乙烯或聚丙烯共聚，或与聚乙烯或聚丙烯共混而使用。

电解液浸渍在隔膜 23 内。电解液含有例如溶剂和电解质盐。

溶剂包含 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮，并且还可以通过混合含有其它的一种或多种材料。通过使用 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮，可在负极 22 上形成良好的涂层。因此，如上所述，即使当负极活性材料层 22B 的厚度增加并且体积密度增加时，也可改善锂离子的扩散和电化学接受。此外，由 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮形成的涂层薄且致密。因此，用于形成涂层的锂的量很小，改善充电和放电效率，其可保持良好的重负荷特性。

溶剂中 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮的含量优选为 0.1wt% 到 30wt%。此外，4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮的含量优选如下设定。即，在溶剂中 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮的含量为 A(重量%)且负极 22 中碳材料的比表面积为 B(m²/g)时，比表面积 B 与含量 A 的比 B/A 优选是 0.02 到 1.3。在前述范围内，可获得更好的效果。

作为其它溶剂，例如，可列举室温熔融盐如碳酸亚乙酯，碳酸亚丙酯，碳酸亚丁酯，碳酸亚乙烯酯，碳酸二甲酯，碳酸二乙酯，碳酸甲乙酯，γ-丁内酯，γ-戊内酯，1,2-二甲氧基乙烷，四氢呋喃，2-甲基四氢呋喃，1,3-二氧戊环，4-甲基-1,3-二氧戊环，醋酸甲酯，丙酸甲酯，丙酸乙酯，乙腈，戊二腈，己二腈，甲氧基乙腈，3-甲氧基丙腈，N,N-二甲基甲酰胺，N-甲基吡啶烷酮，N-甲基咪唑烷酮，硝基甲烷，硝基乙烷，环丁砜，二甲亚砜，磷酸三甲酯，磷酸三乙酯，硫化乙烯，和双三氟甲基磺酰基酰亚胺三甲基己基铵。特别地，优选混合选自由碳酸亚乙酯，碳酸亚丙酯，碳酸亚乙烯酯，碳酸二甲酯，碳酸甲乙酯和硫化乙烯的至少一种，由于由此可获得优异的充电和放电容量特性和充电和放电循环特性。

尤其是，当包含碳酸亚乙烯酯作为其它溶剂时，在负极 22 上可形成更好的涂层，负极 22 中的锂离子的扩散和电化学接受可进一步改善。因此即使当增加负极活性材料层 22B 的厚度和体积密度时，可进一步改善重负荷特性、循环特性等。但是，在这种情况下，溶剂中 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮

的含量的优选为 0.1wt% 到 20wt%，溶剂中碳酸亚乙烯酯的含量优选为 0.2wt% 到 5wt%。另外，4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮的含量优选为 0.1wt% 到 20wt%，碳酸亚乙烯酯与 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮的重量比优选为 0.02 到 10。在这样的范围内，可获得更好的效果。

作为电解质盐，优选包含六氟磷酸锂(LiPF₆)。由此，获得与 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮的协同作用并且因此在负极 22 上形成更加良好的涂层，且可更加改善负极 22 中的锂离子的扩散和电化学接受。电解液中的六氟磷酸锂的含量优选为 0.5mol/kg 到 2mol/kg。当该含量小时，不能得到足够的效果。同时，当该含量大时，电解液的粘度增加，离子传导率降低。

如果必要，电解质盐可以通过包含其他一种或多种材料。作为其它电解质盐，例如，可列举二(五氟乙烷磺酰基)酰亚胺锂(Li(C₂F₅SO₂)₂N)，高氯酸锂(LiClO₄)，六氟砷酸锂(LiAsF₆)，四氟硼酸锂(LiBF₄)，三氟甲烷磺酸锂(LiSO₃CF₃)，二(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂(Li(CF₃SO₂)₂N)，三(三氟甲烷磺酰基)甲基锂(LiC(SO₂CF₃)₃)，氯化锂(LiCl)，或溴化锂(LiBr)。

例如，可以如下制造二次电池。

首先，例如将正极活性材料、电导体和粘合剂混合以制备正极混合物，该混合物分散在溶剂如 N-甲基-2-吡咯烷酮中，以得到糊状正极混合物浆料。然后，用该正极混合物浆料涂覆正极集电体 21A，并干燥溶剂。此后，通过辊压机等将所得物压缩模塑以形成正极活性材料层 21B，并形成正极 21。此外，也可以通过将正极混合物粘附在正极集电体 21A 上形成正极活性材料层 21B。

另外，例如，将作为负极活性材料的碳材料和粘合剂混合以制备负极混合物，该混合物分散于溶剂如 N-甲基-2-吡咯烷酮中，以得到糊状负极混合物浆料。随后，用该负极混合物浆料涂覆负极集电体 22A，并干燥溶剂。此后，通过辊压机等将所得物压缩模塑以形成负极活性材料层 22B，并从而形成负极 22。此外，也可以通过将负极混合物粘附在负极集电体 22A 上形成负极活性材料层 22B。

接着，通过焊接等将正极引线 25 连接到正极集电体 21A 上，并且通过焊接等将负极引线 26 连接到负极集电体 22A 上。此后，将正极 21 和负极 22 与在其中的隔膜 23 螺旋卷绕。正极引线 25 的一端焊接到安全阀机构 15 上，负极引线 26 的一端焊接到电池壳 11 上。螺旋卷绕的正极 21 和螺旋

卷绕的负极 22 夹在一对绝缘板 12 和 13 之间,并包含在电池壳 11 中。将正极 21 和负极 22 包含在电池壳 11 中后,将电解液注入电池壳 11 中并浸渍在隔膜 23 中。此后,在电池 11 的开口端,通过垫片 17 填隙将电池盖 14、安全阀机构 15 和 PTC 器件 16 固定。由此完成图 1 所示的二次电池。

在该二次电池中,例如当充电时,锂离子从正极活性材料层 21B 脱出,并且通过电解液嵌入负极活性材料层 22B。例如当放电时,锂离子从负极活性材料层 22B 脱出,并且通过电解液嵌入正极活性材料层 21B。在这个实施方式中,正极活性材料层 21B 的厚度和负极活性材料层 22B 的厚度增加。因此,正极活性材料层 21B 和负极活性材料层 22B 的面积减小,且充电时对负极 22 的电流密度增加。但是,在这个实施方式中,电解液中含有 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮。因此,在负极 22 上形成良好的涂层。因此,即使对负极 22 的电流密度高,负极 22 中锂的扩散和电化学接受仍得到改善,并且防止锂金属沉积在负极 22 上。

如上所述,在这个实施方式中,由于电解液含有 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮,负极 22 上形成良好的涂层。因此,即使负极活性材料层 22B 的厚度增加并且体积密度也增加,负极 22 中锂的扩散和电化学接受也得到改善。结果,防止锂金属沉积在负极 22 上。因此,可改善能量密度,并可得到优异的循环特性。

特别是,当溶剂中 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮的含量在 0.1wt% 到 30wt% 的范围内,或负极 22 中碳材料的比表面积 $B(\text{m}^2/\text{g})$ 与溶剂中 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮的含量 $A(\text{重量}\%)$ 的比 B/A 在 0.02 到 1.3 的范围内时,可得到更好的效果。

另外,当电解液中包含六氟磷酸锂时,获得与 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮的协同作用,并且因此形成更加良好的涂层,并可获得更好的效果。

实施例

另外将在下面对发明的具体实施例进行描述。

实施例 1-1 到 1-7

制备如图 1 和 2 中所示的圆柱型二次电池。首先,将碳酸锂(Li_2CO_3)和碳酸钴(CoCO_3)以摩尔比 $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{CoCO}_3=0.5:1$ 混合。然后将得到的混合物在 900°C 下空气中烧结 5 小时,以得到锂钴复合氧化物(LiCoO_2)。当对得到的 LiCoO_2 进行 X-射线衍射时,结果与记录在 JCPDS(Joint Committee of

Powder Diffraction Standard)文件上的 LiCoO_2 峰很符合。接着, 将锂钴复合氧化物粉碎以获得作为正极活性材料的粉末, 其中通过激光衍射方法得到累积 50% 粒径为 $15\mu\text{m}$ 。

随后, 混合 95wt% 的锂钴复合氧化物粉末和 5wt% 的碳酸锂(Li_2CO_3)。然后将 94wt% 的所得混合物, 作为导电体的 3wt% 的 Ketjen 黑和作为粘合剂的 3wt% 的聚偏二氟乙烯混合。将得到的混合物分散在作为溶剂的 N-甲基-2-吡咯烷酮中以得到正极混合物浆料。接着, 用该正极混合物浆料涂覆由 $20\mu\text{m}$ 厚的带状铝箔制成的正极集电体 21A 的两个表面, 其被干燥和压缩模塑以形成正极活性材料层 21B, 并由此形成正极 21。在正极活性材料层 21B 一个表面上的厚度为 $102\mu\text{m}$, 体积密度为 $3.53\text{g}/\text{cm}^3$ 。此后, 将由铝制成的正极引线 25 连接到正极集电体 21A 的一端。

另外, 作为负极活性材料的 90wt% 的平均粒径 $25\mu\text{m}$ 的粒状石墨粉末和作为粘合剂的 10wt% 的聚偏二氟乙烯混合。将得到的混合物分散在作为溶剂的 N-甲基-2-吡咯烷酮中以得到负极混合物浆料。用作负极活性材料的石墨性质如下。即, 通过 X-射线衍射计算的在 C 轴方向上的晶格间距 d_{002} 是 0.3363nm , 通过采用波长为 514.5nm 氩激光的拉曼光谱获得的峰强度比例 I_D/I_G 为 0.3, 体积密度为 $1.50\text{g}/\text{cm}^3$, 破坏强度为 72MPa 。破坏强度由 Simadzu Corporation 的微压缩试验机 MCT-W500 测量, 并由数学式 1 获得。

接着, 用该负极混合物浆料涂覆由 $15\mu\text{m}$ 厚的带状铜箔制成的负极集电体 22A 的两个表面, 其被干燥和压缩模塑以形成负极活性材料层 22B, 并形成负极 22。负极活性材料层 22B 的一面的厚度为 $90\mu\text{m}$, 体积密度为 $1.80\text{g}/\text{cm}^3$ 。此后, 由镍制成的负极引线 26 连接到负极集电体 22A 的一端。

在分别形成正极 21 和负极 22 后, 将正极 21 和负极 22 与在其中的隔膜 23 层叠, 隔膜 23 由 $25\mu\text{m}$ 厚的多微孔聚乙烯拉膜(drawn film)制成。然后, 将负极 22, 隔膜 23, 正极 21 和隔膜 23 以此顺序层叠, 将得到的叠层物螺旋卷绕多次, 以形成胶质(jelly)辊型(roll-shaped)螺旋卷绕电极体 20。然后, 将螺旋卷绕电极体 20 夹在一对绝缘板 12 和 13 之间。负极引线 26 焊接到电池壳 11, 正极引线 25 焊接到安全阀机构 15 上, 螺旋卷绕电极体 20 包含在电池壳 11 中。随后, 将电解液注入到电池壳 11 中, 用垫片 17 对电池盖 14 和电池壳 11 填隙, 因此制备圆柱型二次电池。

对于电解液, 使用通过如下获得的电解液: 以如表 1 所示的比例在 4-

氟-1,3-二氧戊环-2-酮(FEC)、碳酸亚乙酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸亚丙酯(PC)和硫化乙烯(ES)的混合溶剂溶解作为电解质盐的六氟磷酸锂,使得六氟磷酸锂为 1mol/kg。然后,溶剂中 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮的含量在 0.08wt% 到 31wt% 的范围内变化。

作为相对于实施例 1-1 到 1-7 的比较例 1-1,如实施例 1-1 至 1-7 一样制造二次电池,除了在电解液中不混合 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮外。作为比较例 1-2,如实施例 1-1 至 1-7 一样制造二次电池,除了在电解液中混合 4-丁基-4,5,5-氟-1,3-二氧戊环-2-酮代替 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮外。

另外,作为比较例 1-3 到 1-6,如实施例 1-1 至 1-7 一样制造二次电池,除了正极活性材料层的一面的厚度为 75 μm 和负极活性材料层的一面的厚度为 67 μm ,且在电解液的溶剂中 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮的含量如表 2 中示出的变化外。

对于实施例 1-1 到 1-7 和比较例 1-1 到 1-6 制备的二次电池进行充电和放电,并测量电池容量、初始充电和放电效率以及循环特性。此时充电如下进行。在 1C 的恒定电流下进行充电直到电池电压达到 4.2V 后,在恒定电压 4.2V 下进行充电直到总充电时间达到 4 小时。在恒定电流 1200mA 下进行放电直到电池电压达到 3.0V。1C 代表在 1 小时内理论容量可全部放出的电流值。电池容量是初始放电容量(在首次循环中的放电容量)。初始充电和放电效率是首次循环中放电容量与首次循环中充电容量的比,即(首次循环中放电容量/首次循环中充电容量) $\times 100\%$ 。以第 100 次循环与初始放电容量(第一次循环的放电容量)的放电容量比,即(第 100 次循环的放电容量/第一次循环放电容量) $\times 100\%$,获得循环特性。结果在表 1 和 2 中示出。电池容量表示为其中比较例 1-1 的值为 100 的相对值。

表 1

正极活性材料层: 厚度: 102 μm , 体积密度: 3.53g/cm³

负极活性材料层: 厚度: 90 μm , 体积密度: 1.80g/cm³

	溶剂组成(wt%)						LiPF ₆ (mol/kg)	电池容 量(相对 值)	初始充电 和放电效 率(%)	循环 特性 (%)
	FEC	DEC	EC	BIFEC	PC	ES				
实施例 1-1	0.08	47.96	47.96	0	4	1	1	100	94.3	66
实施例 1-2	0.1	47.45	47.45	0	4	1	1	100	94.5	80

实施例1-3	1	47	47	0	4	1	1	100	94.9	86
实施例1-4	4	45.5	45.5	0	4	1	1	100	95	89
实施例1-5	10	42.5	42.5	0	4	1	1	100	95.2	91
实施例1-6	30	32.5	32.5	0	4	1	1	100	94.6	80
实施例1-7	31	32	32	0	4	1	1	100	94.4	69
比较例1-1	0	47.5	47.5	0	4	1	1	100	94.1	32
比较例1-2	0	45.5	45.5	4	4	1	1	100	94	31

表 2

正极活性材料层：厚度：75 μm ，体积密度：3.53g/cm³

负极活性材料层：厚度：67 μm ，体积密度：1.80g/cm³

	溶剂组成(wt%)						LiPF ₆ (mol/kg)	电池容 量(相对 值)	初始充电和 放电效率 (%)	循环 特性 (%)
	FEC	DEC	EC	BT FEC	PC	ES				
比较例1-3	0	47.5	47.5	0	4	1	1	94	94	90
比较例1-4	1	47	47	0	4	1	1	94	95.1	89
比较例1-5	4	45.5	45.5	0	4	1	1	94	95.1	91
比较例1-6	10	42.5	42.5	0	4	1	1	94	95.2	89

如表 1 所示，在其中正极活性材料层 21B 和负极活性材料层 22B 的厚度增加的实施例 1-1 到 1-7 和比较例 1-1 和 1-2 中，在其中加入 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮的实施例 1-1 到 1-7 中初始充电和放电效率与循环特性比其中没有加入 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮的比较例 1-1 和 1-2 可得到改善。特别地，其循环特性得到巨大地改善。同时，如表 2 所示，在其中正极活性材料层和负极活性材料层的厚度减小的比较例 1-3 到 1-6 中，在其中加入 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮的情况下，尽管初始充电和放电效率改善，但循环特性未得到改善。

即，发现当电解液中含有 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮时，即使负极活性材料层 22B 的厚度增加并且使体积密度增加，也可得到良好的循环特性。

另外，有这样的趋势：当溶剂中 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮的含量增加时，循环特性得到改善，然后恶化。即，发现溶剂中 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮的含量优选范围是 0.1wt% 到 30wt%。

实施例 2-1 和 2-2

如实施例 1-4 一样制造二次电池,除了正极活性材料层 21B 一面的厚度和负极活性材料层 22B 一面的厚度如表 3 所示变化之外。具体地说,在实施例 2-1 中,正极活性材料层 21B 一面的厚度为 100 μm 且负极活性材料层 22B 一面的厚度为 85 μm 。在实施例 2-2 中,正极活性材料层 21B 一面的厚度为 130 μm 且负极活性材料层 22B 一面的厚度为 120 μm 。

作为相对于实施例 2-1 和 2-2 的比较例 2-1 到 2-3,如实施例 1-4 一样制造二次电池,除了正极活性材料层一面的厚度和负极活性材料层一面的厚度如表 3 所示变化之外。具体地说,在比较例 2-1 中,正极活性材料层一面的厚度为 75 μm 且负极活性材料层一面的厚度为 67 μm 。在比较例 2-2 中,正极活性材料层一面的厚度为 95 μm 且负极活性材料层一面的厚度为 80 μm 。在比较例 2-3 中,正极活性材料层一面的厚度为 135 μm 且负极活性材料层一面的厚度为 125 μm 。

另外,作为比较例 2-4 到 2-8,如实施例 1-4 一样制造二次电池,除了正极活性材料层一面的厚度和负极活性材料层一面的厚度如表 3 所示变化,并且电解液中没有加入 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮之外。正极活性材料层和负极活性材料层的厚度如下。比较例 2-4 的厚度与比较例 2-1 中的一样。比较例 2-5 的厚度与比较例 2-2 中的一样。比较例 2-6 的厚度与实施例 2-1 中的一样。比较例 2-7 的厚度与实施例 2-2 中的一样。比较例 2-8 的厚度与比较例 2-3 中的一样。

对于实施例 2-1、2-2 和比较例 2-1 到 2-8 制备的二次电池,如实施例 1-4 一样检测电池容量、初始充电和放电效率以及循环特性。结果与实施例 1-4 和比较例 1-1 的结果一起在表 3 中示出。电池容量表示为其中比较例 1-1 的值为 100 的相对值。

表 3

	溶剂组成(wt%)					LiPF ₆ (mol/kg)	正极活性材料层		负极活性材料层		电池容量 (相对值)	初始充电和放电效率 (%)	循环特性 (%)
	FE C	DEC	EC	PC	ES		厚度 (μm)	体积密度 (g/cm^3)	厚度 (μm)	体积密度 (g/cm^3)			
实施例2-1	4	45.5	45.5	4	1	1	100	3.53	85	1.8	98	95.1	90
实施例1-4	4	45.5	45.5	4	1	1	102	3.53	90	1.8	100	95	89
实施例2-2	4	45.5	45.5	4	1	1	130	3.53	120	1.8	107	95.1	84

比较例2-1	4	45.5	45.5	4	1	1	75	3.53	67	1.8	94	95.1	91
比较例2-2	4	45.5	45.5	4	1	1	95	3.53	80	1.8	97	95.2	90
比较例2-3	4	45.5	45.5	4	1	1	135	3.53	125	1.8	109	95.2	65
比较例2-4	0	47.5	47.5	4	1	1	75	3.53	67	1.8	94	94.1	90
比较例2-5	0	47.5	47.5	4	1	1	95	3.53	80	1.8	97	94	88
比较例2-6	0	47.5	47.5	4	1	1	100	3.53	85	1.8	98	94	39
比较例1-1	0	47.5	47.5	4	1	1	102	3.53	90	1.8	100	94.1	32
比较例2-7	0	47.5	47.5	4	1	1	130	3.53	120	1.8	107	94.2	29
比较例2-8	0	47.5	47.5	4	1	1	135	3.53	125	1.8	109	94	27

如表3所示,在其中正极活性材料层21B的厚度为100 μm 到130 μm 且负极活性材料层22B的厚度为85 μm 到120 μm 的实施例1-4、2-1、2-2和比较例1-1、2-6、2-7中,通过添加4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮,循环特性得到大幅度改善。同时,在其中正极活性材料层的厚度小于100 μm 且负极活性材料层的厚度小于85 μm 的比较例2-1、2-2、2-4和2-5中,通过添加4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮,循环特性稍有改善,且电池容量低。在其中正极活性材料层的厚度大于130 μm 且负极活性材料层的厚度大于120 μm 的比较例2-3和2-8中,通过添加4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮,循环特性得到改善,但是改善程度不够。

即,发现当电解液中含有4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮时,在正极活性材料层21B的厚度在100 μm 到130 μm 内以及负极活性材料层22B的厚度在85 μm 到120 μm 内的情况下,循环特性得到很大改善并且得到好的效果。

实施例3-1和3-2

如实施例1-4一样制造二次电池,除了负极活性材料层22B的体积密度如表4所示变为1.7g/cm³或1.85g/cm³之外。

作为相对于实施例3-1和3-2的比较例3-1和3-2,如实施例1-4一样制造二次电池,除了负极活性材料层的体积密度如表4所示变为1.65g/cm³或1.9g/cm³之外。另外,作为比较例3-3到3-6,如实施例1-4一样制造二次电池,除了负极活性材料层的体积密度如表4所示发生变化,且电解液中没有加入4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮之外。负极活性材料层的体积密度如下。比较例3-3的负极活性材料层的体积密度与比较例3-1相同。比较例3-4的负极活性材料层的体积密度与实施例3-1相同。比较例3-5的负极活性材

料层的体积密度与实施例 3-2 相同。比较例 3-6 的负极活性材料层的体积密度与比较例 3-2 相同。

对于实施例 3-1、3-2 和比较例 3-1 到 3-6 中制备的二次电池，如实施例 1-4 一样检测循环特性。结果与实施例 1-4 和比较例 1-1 的结果一起在表 4 中示出。

表 4

	溶剂组成(wt%)					LiPF ₆ (mol/kg)	正极活性材料层		负极活性材料层		循环 特性 (%)
	FEC	DEC	EC	PC	ES		厚度 (μm)	体积密度 (g/cm^3)	厚度 (μm)	体积密度 (g/cm^3)	
实施例 3-1	4	45.5	45.5	4	1	1	102	3.53	90	1.7	91
实施例 1-4	4	45.5	45.5	4	1	1	102	3.53	90	1.8	89
实施例 3-2	4	45.5	45.5	4	1	1	102	3.53	90	1.85	90
比较例 3-1	4	45.5	45.5	4	1	1	102	3.53	90	1.65	92
比较例 3-2	4	45.5	45.5	4	1	1	102	3.53	90	1.9	35
比较例 3-3	0	47.5	47.5	4	1	1	102	3.53	90	1.65	91
比较例 3-4	0	47.5	47.5	4	1	1	102	3.53	90	1.7	34
比较例 1-1	0	47.5	47.5	4	1	1	102	3.53	90	1.8	32
比较例 3-5	0	47.5	47.5	4	1	1	102	3.53	90	1.85	30
比较例 3-6	0	47.5	47.5	4	1	1	102	3.53	90	1.9	32

如表 4 所示，在其中负极活性材料层 22B 的体积密度为 $1.7 \text{ g}/\text{cm}^3$ 到 $1.85 \text{ g}/\text{cm}^3$ 的实施例 1-4、3-1、3-2 和比较例 1-1、3-4、3-5 中，通过添加 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮，循环特性可大幅改善。同时，在其中负极活性材料层的体积密度小于 $1.7 \text{ g}/\text{cm}^3$ 的比较例 3-1 和 3-3 中，和在其中负极活性材料层体积密度大于 $1.85 \text{ g}/\text{cm}^3$ 的比较例 3-2 和 3-6 中，通过添加 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮，循环特性稍有改善。

即，发现当电解液中含有 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮时，在负极活性材料层 22B 的体积密度范围为 $1.7 \text{ g}/\text{cm}^3$ 到 $1.85 \text{ g}/\text{cm}^3$ 的情况下，循环特性可大幅改善并且得到好的效果。

实施例 4-1 到 4-5

如实施例 1-1 至 1-7 一样制造二次电池，除了用作负极活性材料的石墨的比表面积 $B(\text{m}^2/\text{g})$ 和电解液的溶剂中 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮的含量 $A(\text{wt}$

%)如表 5 所示变化之外。

作为相对于实施例 4-1 到 4-5 的比较例 4-1 和 4-2, 如实施例 4-1 至 4-5 一样制造二次电池, 除了具有表 5 中所示的比表面积 of 石墨用作负极活性材料并且电解液中不添加 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮之外。

对于实施例 4-1 到 4-5 和比较例 4-1 和 4-2 制造的二次电池, 如实施例 1-1 到 1-7 一样检测其初始充电和放电效率和循环特性。以第 300 次循环与初始放电容量(首次循环的放电容量)的放电容量比获得循环特性, 即, (第 300 次循环的放电容量/首次循环的放电容量) $\times 100$ (%)。结果在表 5 中示出。

表 5

正极活性材料层: 厚度 102 μm , 体积密度: 3.53g/cm³

负极活性材料层: 厚度 90 μm , 体积密度: 1.80g/cm³

	溶剂组成(wt%)					LiPF ₆ (mol/kg)	负极石 墨比表 面积 B(m ² /g)	石墨比 表面积 B/FEC 含量A	初始充 电和放 电效率 (%)	循环特 性(%)
	FEC	DEC	EC	PC	ES					
实施例 4-1	0.5	47.25	47.25	4	1	1	0.65	1.30	94.9	80
实施例 4-2	20	37.5	37.5	4	1	1	8.22	0.41	91.1	81
实施例 4-3	5	45.0	45.0	4	1	1	0.65	0.13	95.0	81
实施例 4-4	20	37.5	37.5	4	1	1	0.65	0.03	95.2	85
实施例 4-5	30	32.5	32.5	4	1	1	0.65	0.02	95.1	86
比较例 4-1	0	47.5	47.5	4	1	1	0.65	-	94.1	74
比较例 4-2	0	47.5	47.5	4	1	1	8.22	-	90.1	71

如表 5 所示, 所有的实施例 4-1 到 4-5 的循环特性都可得到改善。即, 发现负极 22 中碳材料的比表面积 B(m²/g)与溶剂中 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮的含量 A(重量%)的比 B/A 范围为 0.02 到 1.3 时, 可得到更好的效果。

实施例 5-1 和 5-2

如实施例 4-3 一样制造二次电池, 除了电解液中六氟磷酸锂的含量如表 6 所示为 0.5mol/kg 或 2mol/kg 外。

对于实施例 5-1 和 5-2 制备的二次电池, 如实施例 4-3 一样检测初始充电和放电效率和循环特性。循环特性是在第 300 次循环的放电容量比。其结果与实施例 4-3 和比较例 4-1 的结果一起显示在表 6 中。

表 6

正极活性材料层：厚度：102 μm ，体积密度：3.53g/cm³

负极活性材料层：厚度：90 μm ，体积密度：1.80g/cm³

	溶剂组成(wt%)					LiPF ₆ (mol/kg)	负极石 墨比表 面积 B(m ² /g)	石墨比 表面积 B/FEC 含量A	初始充 电和放 电效率 (%)	循环特 性(%)
	FEC	DEC	EC	PC	ES					
实施例 5-1	5	45.0	45.0	4	1	0.5	0.65	0.13	94.9	78
实施例 4-3	5	45.0	45.0	4	1	1	0.65	0.13	95.0	81
实施例 5-2	5	45.0	45.0	4	1	2	0.65	0.13	94.8	77
比较例 1-1	0	47.5	47.5	4	1	1	0.65	-	94.1	74

如表 6 所示，存在这样的趋势：当电解液中六氟磷酸锂的含量增加时，循环特性得到改善且然后降低。即，发现六氟磷酸锂的含量在 0.5mol/kg 到 2mol/kg 范围内，可得到更好的效果。

实施例 6-1 和 6-2

如实施例 1-1 至 1-7 一样制造实施例 6-1 和 6-2 的二次电池，除了通过使用碳酸甲乙酯(MEC)代替硫化乙烯(ES)并且进一步添加碳酸亚乙烯酯(VC)，如下表 7 所示设置电解液的溶剂组成之外。另外，作为相对于实施例 6-4 和 6-2 的比较例 6-1 和 6-2，如实施例 6-1 和 6-2 一样制造二次电池，除了在电解液中不加入 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮之外。在实施例 6-1 和比较例 6-1 中，溶剂中含有碳酸亚乙烯酯。负极石墨的比表面积 B(m²/g)与溶剂中 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮的含量 A(wt%)也表示为 B/A。在所有情况中，负极石墨的比表面积 B 是 0.8(m²/g)。

对于实施例 6-1、6-2 和比较例 6-1、6-2 制备的二次电池，如实施例 1-1 到 1-7 一样检测循环特性。以第 500 次循环与初始放电容量(首次循环的放电容量)的放电容量比得到循环特性，即，(第 500 次循环的放电容量/首次循环的放电容量)×100(%)。得到的结果在表 7 中示出。

表 7

正极活性材料层：厚度：102 μm ，体积密度：3.53g/cm³

负极活性材料层：厚度：90 μm ，体积密度：1.80g/cm³

	FEC:VC 的重量 比	溶剂组成(wt%)						LiPF ₆ (mol/kg)	负极石 墨比表 面积B (m ² /g)	B/A	循环特 性(%)
		FEC	DEC	EC	VC	PC	MEC				
实施例6-1	1.0:1	10	37.5	37.5	1	4	10	1	0.8	0.08	96
实施例6-2	-	10	38	38	0	4	10	1	0.8	0.08	68
比较例6-1	-	0	42.5	42.5	1	4	10	1	0.8	-	53
比较例6-2	-	0	43	43	0	4	10	1	0.8	-	25

如表 7 所示，通过将碳酸亚乙烯酯添加到含有 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮的溶剂中，循环特性可进一步改善。即，发现当将 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮与碳酸亚乙烯酯一起使用时，形成非常致密和良好的涂层并因此可得到更加良好的循环特性。

实施例 7-1 到 7-6

如实施例 6-1 和 6-2 一样制造二次电池，除了溶剂中 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮的含量如下表 8 所示的发生改变。

对于实施例 7-1 到 7-6 制备的二次电池，如实施例 6-1 一样检测初始充电和放电效率以及循环特性。循环特性是第 500 次循环与初始放电容量的放电容量比。结果与实施例 6-1 和比较例 6-1 的结果一起显示在表 8 中。负极石墨的比表面积 B 在所有情况下均为 0.8 (m²/g)。

表 8

正极活性材料层：厚度：102 μm ，体积密度：3.53g/cm³

负极活性材料层：厚度：90 μm ，体积密度：1.80g/cm³

	FEC:V C 的重 量比	溶剂组成(wt%)						LiPF ₆ (mol/k g)	负极石 墨比表 面积B (m ² /g)	B/A	循环特 性(%)
		FEC	DEC	EC	VC	PC	MEC				
实施例7-1	1:20	0.05	42.475	42.475	1	4	10	1	0.8	16	78
实施例7-2	1:10	0.1	42.45	42.45	1	4	10	1	0.8	8	88

实施例7-3	1:0.2	5	40	40	1	4	10	1	0.8	0.16	94
实施例6-1	1:0.1	10	37.5	37.5	1	4	10	1	0.8	0.08	96
实施例7-4	1:0.05	20	32.5	32.5	1	4	10	1	0.8	0.04	91
实施例7-5	1:0.033	30	27.5	27.5	1	4	10	1	0.8	0.03	75
实施例7-6	1:0.025	40	22.5	22.5	1	4	10	1	0.8	0.02	64
比较例6-1	-	0	42.5	42.5	1	4	10	1	0.8	-	53

如表8所示,发现当溶剂中含有碳酸亚乙烯酯时,在4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮的含量在全部溶剂的0.1wt%到20wt%范围内时,可得到良好的循环特性。

实施例8-1到8-6

如实施例6-1和6-2一样制造二次电池,除了溶剂中碳酸亚乙烯酯的含量如下表9所示的发生改变以外。

对于实施例8-1到8-6制备的二次电池,如实施例6-1一样检测初始充电和放电效率以及循环特性。循环特性是第500次循环与初始放电容量的放电容量比。结果与实施例6-1、6-2和7-4的结果一起显示在表9中。在所有情况中,负极石墨的比表面积B是 $0.8(\text{m}^2/\text{g})$ 。

表9

正极活性材料层:厚度:102 μm ,体积密度:3.53 g/cm^3

负极活性材料层:厚度:90 μm ,体积密度:1.80 g/cm^3

	FEC:VC 的重量 比	溶剂组成(wt%)						LiPF ₆ mol/k g	负极石墨 比表面积 B(m^2/g)	B/A	循环特 性(%)
		FEC	DEC	EC	VC	PC	MEC				
实施例6-2	-	10	38	38	0	4	10	1	0.8	0.08	68
实施例8-1	1:0.005	10	37.975	37.975	0.05	4	10	1	0.8	0.08	78
实施例8-2	1:0.01	10	37.95	37.95	0.1	4	10	1	0.8	0.08	82
实施例8-3	1:0.02	10	37.9	37.9	0.2	4	10	1	0.8	0.08	91
实施例7-4	1:0.05	20	32.5	32.5	1	4	10	1	0.8	0.04	91
实施例6-1	1:0.1	10	37.5	37.5	1	4	10	1	0.8	0.08	96
实施例8-4	1:0.2	10	37	37	2	4	10	1	0.8	0.08	92
实施例8-5	1:0.5	10	35.5	35.5	5	4	10	1	0.8	0.08	90
实施例8-6	1:0.6	10	35	35	6	4	10	1	0.8	0.08	70

如表 9 所示,发现当溶剂中碳酸亚乙烯酯的含量在范围 0.2wt% 到 5wt% 内时,可得到良好的循环特性。

实施例 9-1 到 9-8

如实施例 6-1 和 6-2 一样制造二次电池,除了用作负极活性材料的石墨的比表面积 $B(\text{m}^2/\text{g})$ 与溶剂中 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮的含量 $A(\text{wt}\%)$ 如下表 10 设置之外。

对于实施例 9-1 到 9-8 制备的二次电池,如实施例 6-1 一样检测初始充电和放电效率以及循环特性。循环特性是第 500 次循环与初始放电容量的放电容量比。结果与实施例 6-1 和 7-1 到 7-4 的结果一起显示在表 10 中。

表 10

正极活性材料层: 厚度: $102\mu\text{m}$, 体积密度: $3.53\text{g}/\text{cm}^3$

负极活性材料层: 厚度: $90\mu\text{m}$, 体积密度: $1.80\text{g}/\text{cm}^3$

	FEC:V C 的重 量比	溶剂组成(wt%)						LiPF ₆ (mol/k g)	负极石墨 比表面积 $B(\text{m}^2/\text{g})$	B/A	循环特 性(%)
		FEC	DEC	EC	VC	PC	MEC				
实施例 9-1	1:0.053	19	33	33	1	4	10	1	0.19	0.01	84
实施例 9-2	1:0.105	9.5	37.75	37.75	1	4	10	1	0.19	0.02	91
实施例 7-4	1:0.05	20	32.5	32.5	1	4	10	1	0.8	0.04	91
实施例 6-1	1:0.1	10	37.5	37.5	1	4	10	1	0.8	0.08	96
实施例 7-3	1:0.2	5	40	40	1	4	10	1	0.8	0.16	94
实施例 9-3	1:0.078	12.8	36.1	36.1	1	4	10	1	4.21	0.33	92
实施例 9-4	1:0.46	2.15	41.425	41.425	1	4	10	1	1.12	0.52	94
实施例 9-5	1:3.44	0.29	42.355	42.355	1	4	10	1	0.19	0.65	95
实施例 9-6	1:6.67	0.15	42.425	42.425	1	4	10	1	0.19	1.3	90
实施例 9-7	1:8.33	0.12	42.44	42.44	1	4	10	1	0.19	1.56	83
实施例 9-8	1:27.8	0.036	42.482	42.482	1	4	10	1	0.19	5.3	79
实施例 7-2	1:10	0.1	42.45	42.45	1	4	10	1	0.8	8	88
例 7-1	1:20	0.05	42.475	42.475	1	4	10	1	0.8	16	78

如表 10 所示,发现在 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮的含量在全部溶剂的 0.1wt% 到 20wt% 范围内并且碳酸亚乙烯酯的含量在范围 0.2wt% 到 5wt% 内,并且同时负极碳的比表面积 $B(\text{m}^2/\text{g})$ 与溶剂中 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮的含量

A(重量%)的比B/A范围为0.02到1.3的情况下,可得到更良好的循环特性。

另外,从表8到表10的结果,发现当溶剂中4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮的含量在全部溶剂的0.1wt%到20wt%范围内并且碳酸亚乙烯酯与4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮的重量比在范围0.02到10时,可得到更加优良的循环特性。即,确定为了在负极活性材料层表面形成良好的涂层,存在4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮和碳酸亚乙烯酯之间的最佳混合比例。

已参考实施方式和实施例对本发明进行了描述。然而,本发明并不限于这些实施方式和实施例,并且可以进行多种改进。例如,在前述实施方式和前述实施例中,已经给出使用锂作为电极反应物的电池的描述。然而,本发明也可以应用于使用其它碱金属如钠(Na)和钾(K)、碱土金属如镁和钙(Ca)、或其它轻金属如铝的情形。此时,根据电极反应物选择能嵌入或脱出电极反应物的正极活性材料等。

另外,在前述实施方式和前述实施例中,已经给出对具有螺旋卷绕结构的圆柱型二次电池的描述。然而,本发明可以同样应用于具有螺旋卷绕结构的椭圆型或多角型二次电池上、其中正极和负极折叠的其它形状的二次电池、其中多个正极和多个负极层叠的其它形状的二次电池。另外,发明可以应用于其它形状的二次电池如硬币型电池、钮扣型电池、方型电池和层叠型电池。

另外,在前述实施方式和前述实施例中,已经给出使用液体电解液作为电解质的情形的描述。但是,可以使用凝胶状电解质,该凝胶状电解质通过在保持体如聚合物中保持电解液而得到。作为这样的聚合物,例如,可列举聚丙烯腈,聚偏二氟乙烯,偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物,聚四氟乙烯,聚六氟丙烯,聚环氧乙烷,聚环氧丙烷,聚磷腈,聚硅氧烷,聚乙酸乙烯酯,聚乙烯醇,聚甲基丙烯酸甲酯,聚丙烯酸,聚甲基丙烯酸,苯乙烯-丁二烯橡胶,腈-丁二烯橡胶,聚苯乙烯,或聚碳酸酯。尤其是,根据电化学稳定性,优选聚丙烯腈,聚偏二氟乙烯,聚六氟丙烯,或聚环氧乙烷。聚合物与电解液的比例根据其相容性变化。但是,通常优选添加相当于电解液5wt%到50wt%的聚合物。

另外,在前述实施方式和前述实施例中,已经对在本发明电池中的正极活性材料和负极活性材料层的厚度、包含在负极活性材料层中碳材料的性质以及电解液的组成的从实施例的结果衍生的合适范围进行了描述。然

而，前述描述不一定否定厚度、性质和组成超出前述范围的可能性。即，前述合适的范围是得到发明效果的特别优选的范围。只要可得到发明的效果，厚度、性质和含量可以稍微偏离前述范围。

本领域的技术人员应当理解，在所附权利要求或其等价物的范围内，根据设计需求和其它因素，可以进行各种改进、组合、再组合和替换。

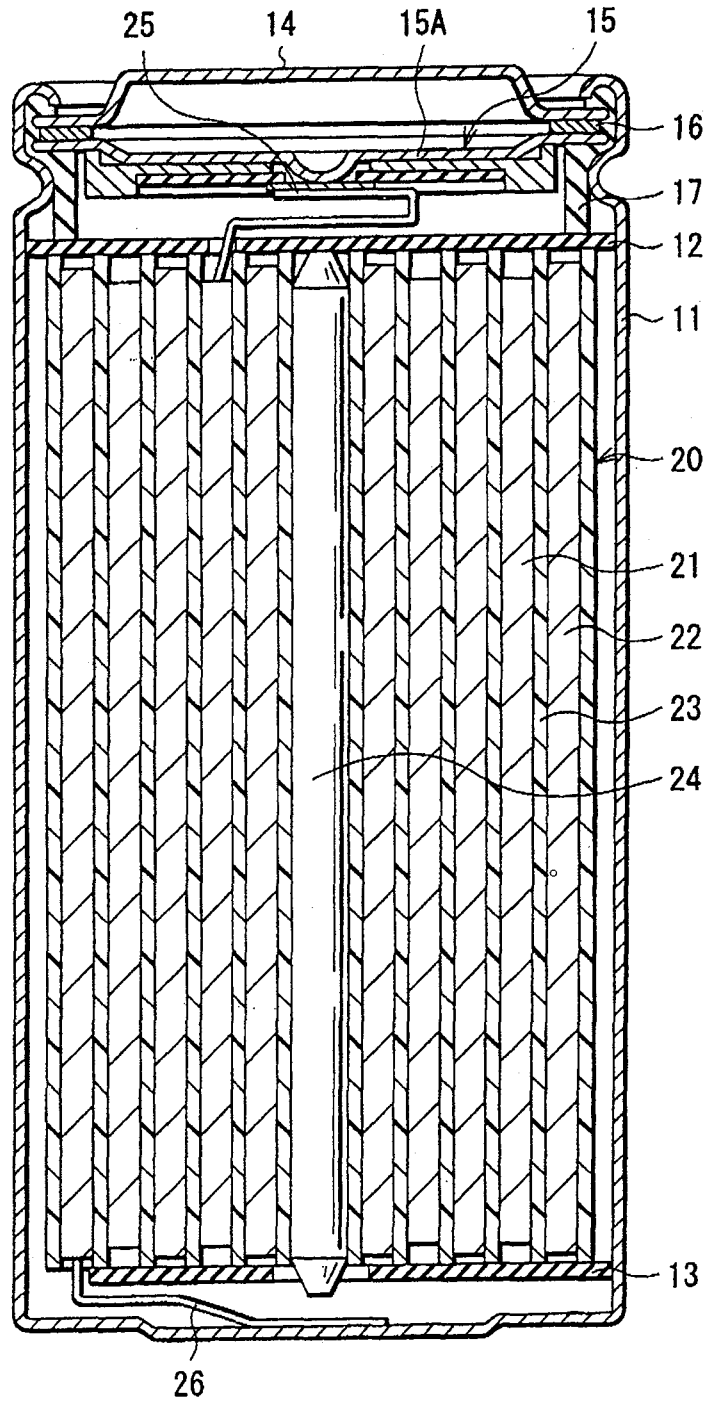


图 1

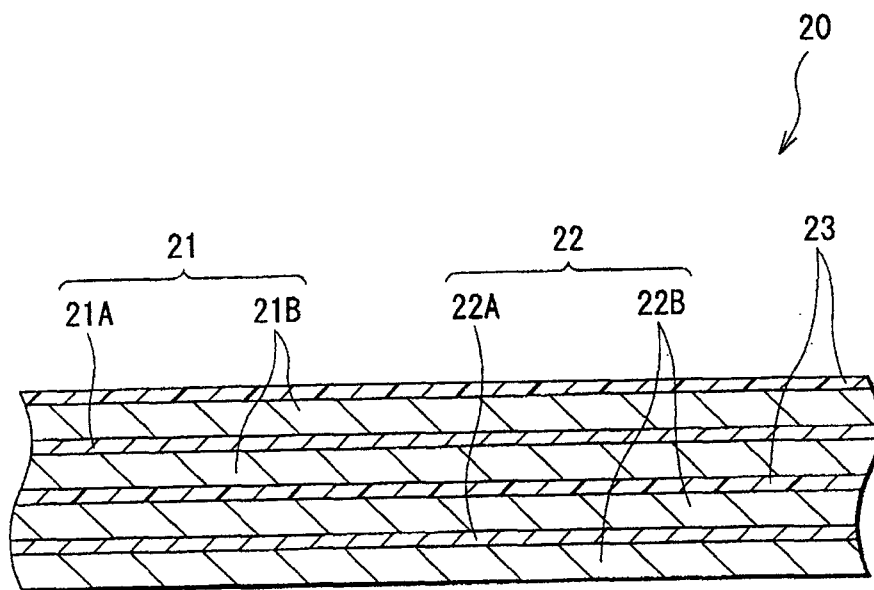


图 2