



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104321923 B

(45)授权公告日 2016.10.12

(21)申请号 201380023765.0

(22)申请日 2013.02.26

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104321923 A

(43)申请公布日 2015.01.28

(30)优先权数据
2012-049022 2012.03.06 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.11.05

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2013/054872 2013.02.26

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/133079 JA 2013.09.12

(73)专利权人 吉坤日矿日石能源株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 小丸笃雄 西泽刚

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.

H01M 10/0567(2006.01)

H01M 2/16(2006.01)

H01M 10/0525(2006.01)

H01M 10/0568(2006.01)

H01M 10/0569(2006.01)

(56)对比文件

CN 104011928 A, 2014.08.27, 权利要求4, 9, 说明书第0009-0160段, 附图1-2.

CN 104025364 A, 2014.09.03, 权利要求8-11, 说明书第0009-0149段, 附图1-2.

JP 2004319517 A, 2004.11.11, 全文.

US 6074777 A, 2000.06.13, 全文.

JP 2002343424 A, 2002.11.29, 全文.

CN 103947031 A, 2014.07.23, 权利要求1-5, 说明书第0012-0101段, 附图1-2.

审查员 周俊

权利要求书1页 说明书15页 附图2页

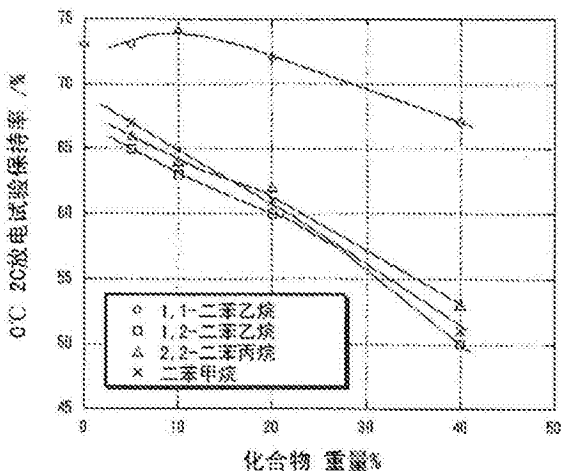
(54)发明名称

Li蓄电池用电解质和Li蓄电池

(57)摘要

作为包含能够改进蓄电池的安全性而不引起蓄电池性能劣化的化合物的Li蓄电池用电解质(也称作“Li蓄电池电解质”)和使用所述电解质的Li蓄电池,提供包括至少1,1-二苯乙烷的Li蓄电池用电解质和使用所述电解质的Li蓄电池。特别优选提供:包括1,1-二苯乙烷、环状碳酸酯(例如,碳酸亚乙酯)、链状碳酸酯(例如,碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙基甲基酯)和Li盐的Li蓄电池电解质;和包含所述电解质的Li蓄电池。

CN 104321923 B



1. 一种Li蓄电池用电解质,其包括1,1-二苯乙烷、环状碳酸酯、链状碳酸酯和Li盐,其中,所述1,1-二苯乙烷在所述电解质中的浓度为3重量%至35重量%,所述环状碳酸酯在所述电解质中的浓度为1重量%至35重量%。
2. 根据权利要求1所述的Li蓄电池用电解质,其中所述链状碳酸酯在所述电解质中的浓度为40重量%至70重量%。
3. 根据权利要求1或2所述的Li蓄电池用电解质,其中所述环状碳酸酯为碳酸亚乙酯。
4. 根据权利要求1或2所述的Li蓄电池用电解质,其中所述链状碳酸酯为碳酸二甲酯、碳酸二乙酯和碳酸乙基甲基酯中任一种。
5. 根据权利要求1或2所述的Li蓄电池用电解质,其中所述Li盐浓度为7重量%至35重量%。
6. 根据权利要求5所述的Li蓄电池用电解质,其中所述Li盐浓度为12重量%至35重量%。
7. 一种Li蓄电池,其包括根据权利要求1至6任一项所述的电解质。
8. 根据权利要求7所述的Li蓄电池,其进一步包括含有聚丙烯的隔离膜。
9. 根据权利要求7或8所述的Li蓄电池,其包括锂可插入其中的负极活性物质或能够与锂反应的负极活性物质。
10. 根据权利要求7或8所述的Li蓄电池,其包括碳质负极材料。
11. 根据权利要求9所述的Li蓄电池,其中所述负极包括石墨。
12. 根据权利要求7或8所述的Li蓄电池,其中正极包括锂和过渡金属。
13. 根据权利要求12所述的Li蓄电池,其中所述正极包括含钴的层状氧化物。
14. 根据权利要求12所述的Li蓄电池,其中其具有所述正极或所述负极不被卷绕的结构。

Li 蓄电池用电解质和 Li 蓄电池

技术领域

[0001] 本发明涉及包括能够改进蓄电池安全性而不引起其性能劣化(degradation)的化合物的Li 蓄电池用电解质,和包括这种电解质的Li 蓄电池。

背景技术

[0002] 从提出全球变暖的问题至今已过去近20年,因此从国际的和学术的角度,已广泛地认可一些对策的必要性。全球变暖的各种因素中,可人为地减少温室效应气体。实现温室效应气体减少的理念之一是能量利用的效率化。可以想象通过无浪费地使用能量即节能和通过蓄积未使用的能量来提高能量利用效率。

[0003] 特别地,近年来,提及“电力依赖社会”,从家电、电子设备到汽车的工业中,由电力驱动的产品已有所增多,因此已经集中开发省电能(less electric energy)驱动的机构。以不依赖于由常规电力公司管理的电力网络的太阳能光伏发电为代表的独立型发电机已规模化实验,且一些已商品化。因此,相比以往任何时候,电力依赖度更有可能增加。

[0004] 驱动前述电气利用设备的同时,恒定地消耗电气(电力)。然而,驱动停止时,电力变得过剩但一般未被蓄积而浪费。对于提高上述能量利用效率,不仅在将设备携带至户外或在户外使用时使用驱动设备用的二次电池(secondary battery),而且还蓄积和使用浪费的能量。

[0005] 作为防止全球变暖的具体对策,环境友好的电力车辆和混合动力车(hybrid vehicles)或处于由再生能源发电位置的太阳能光伏发电或风力发电的技术开发或部分商品化的进程中,已要求用于这些应用的电源大型且大容量。作为这些电源,已需要汽车用蓄电池/固定式蓄电池(stationary storage batteries),它们的输入输出特性优异以使其能够吸收由汽车突然制动和自然现象的急速充电/再生(regeneration)引起的快速输出波动。

[0006] 如上所述,为了将它们普及社会,已增加对大型二次电池的需求且用于确保电池安全性的技术是重要的。存在各种用于确保安全性的方法,其中已知伴随着机械操作和利用化学反应。作为这些方法之一,已知安全性可通过使用与电解质混合的某种类型的有机化合物以利用其电化学反应性,即使当控制电路损坏时也可得到的过充电保护功能来确保安全性。

[0007] 该方法公开于日本专利3061756号(专利文献1)和日本专利3061759号(专利文献2)等。该功能提供用于二次电池抵抗过充电的保护,其中当暴露至高电位时所述化合物电化学氧化并经历其结构的崩解(collapse),伴以如高分子量化(聚合)或低分子量化(气化)的举动,期间装备在电池中的压力感知过电流断路器,二次促使物理断开终端连接从而关闭充电电流(专利文献2)。

[0008] 前述功能为来源于构成所述化合物的元素所构成的结构的性质,因此反应性受结构上轻微差异的影响。

[0009] 当所述化合物与电解质混合时,必须不会不利地影响电解质的功能以及二次电池

的特性。然而,已知二次电池的输出特性或低温放电特性受取决于其类型的化合物物性如粘度和熔点的不利影响。

[0010] 即,对于化合物而言,如期望地具有仅显示出过充电保护功能但不会不利影响蓄電池特性的功能选择性是重要的。目前,考虑到这种功能,没有太多真正实用的化合物。

[0011] 日本专利3942134号(专利文献3)记载的苯基-R-苯基化合物(R为脂族烃)中,用于实施例的二苯甲烷、1,2-二苯乙烷、和2,2-二苯丙烷为合适的化合物,且特别合适的是2,2-二苯丙烷。

[0012] 然而,这些化合物必须被视为实用特性不足。具体地,二苯甲烷、1,2-二苯乙烷和2,2-二苯丙烷具有较高的熔点且当与电解质混合时,增加其粘度并可能阻碍锂离子的迁移而且具有不利影响输出特性和低温放电特性等的可能性高。关于二苯甲烷,使用实用电极(LiCoO₂正极)测量耐电压,电压高于二次电池的正常操作电压(normal operation voltage)(4.2V以下)。然而,因为差异小,当暴露至意外的高电压而产生过电压时,二次電池在使用上可能劣化且可靠性可能劣化。

[0013] 如上所述,当为授予专利权的由一般式苯基-R-苯基(R表示脂族烃)表示的特定化合物二苯甲烷、1,2-二苯乙烷、和2,2-二苯丙烷用于二次電池时,难以得到電池的更令人满意的实用特性。

[0014] 文献列表

[0015] 专利文献

[0016] 专利文献1:日本专利3061756号

[0017] 专利文献2:日本专利3061759号

[0018] 专利文献3:日本专利3942134号

发明内容

[0019] 发明要解决的问题

[0020] 本发明的目的是提供当二次電池过充电时显示出保护功能、即使当其过充电时也不太可能引起劣化二次電池的反应从而不会劣化電池可靠性的Li蓄電池用電解质,以及提供具有在宽温度范围内实用的输出特性的電池。

[0021] 用于解决问题的方案

[0022] 作为为实现该目的进行广泛研究的结果,本发明是基于如下发现完成的:发现由一般式苯基-R-苯基(R为脂族烃)表示的化合物中,未在上述专利文献中指出的1,1-二苯乙烷在二次電池实用特性方面具有最高性能,而且发现可由将为電解质组分的溶剂和電解质盐的含量限定在特定范围内来进一步提高性能。

[0023] 即,本发明涉及包括1,1-二苯乙烷的Li蓄電池用電解质。

[0024] 本发明也涉及包括1,1-二苯乙烷、环状碳酸酯、链状碳酸酯和Li盐的Li蓄電池用電解质。

[0025] 本发明也涉及包括上述電解质的Li蓄電池。

[0026] 下表1示出各化合物的熔点,且用于本发明的1,1-二苯乙烷具有比1,2-二苯乙烷和2,2-二苯丙烷低的熔点,阻碍锂离子的迁移的可能性小,即使其与電解质混合,此外,不利地影响输出特性和低温放电特性等的可能性极小。

[0027] 关于使用下表2示出的实用电极(LiCoO₂正极)测量的耐电压,用于本发明的1,1-二苯乙烷显示出在与1,2-二苯乙烷和2,2-二苯丙烷可比的水平上的电压,因此,即使在使用二次电池时产生过电压的时候,引起劣化电池的反应的可能性低,且劣化电池的可靠性的可能性低。

[0028] 发明的效果

[0029] 通过与电解质混合,用于本发明的1,1-二苯乙烷显示出当二次电池过充电时保护二次电池的功能,且不劣化二次电池的可靠性,这是因为耐电压足够高于电池驱动电压。特别地,由于其较低的熔点而不会不利地影响输出特性,且由于其能够大量混合而可得到较高的过充电保护效果。此外,调整电解质的组成至特定比使其可完成具有低温输出和过充电安全性的有用的电解质。因此,根据本发明的包括所述电解质的二次电池可为大型大容量,并能够提供车用蓄电池/固定式蓄电池,其输入输出特性优异以使它们能够吸收由汽车突然制动和自然现象的急速充电/再生引起的快速输出波动。

附图说明

[0030] 图1示出根据本发明的一个实施方案的二次电池的截面图的实例的示意图。

[0031] 图2为实验例1中各化合物的含量和0°C/2C放电保持率(discharge retention ratio)的关系的示意图。

[0032] 图3为实验例3中各化合物中Li盐的含量和0°C/2C放电保持率的关系的示意图。

[0033] 图4为实验例4中碳酸亚乙酯相对于1,1-二苯乙烷的含量和0°C/2C放电保持率的关系的示意图。

具体实施方式

[0034] 将更详细地说明本发明。

[0035] 首先,将说明本发明的Li蓄电池。

[0036] 图1示出根据本发明的二次电池的截面结构的实例。该二次电池包括集成在金属制外部部件(exterior part)11中的圆板状正极12,和集成在金属制外部部件13的圆板状负极14,经由隔离膜(separator)15相互层压。金属制弹簧18和间隔件(spacer)19配置在外部部件13和负极14之间。由外部部件11、13限定的内部填充有液体电解质,且外部部件11、13的周围通过填缝密封(clumping)密封垫17来密封。

[0037] 现在将说明根据本发明的Li蓄电池用电解质。

[0038] 所述电解质包括溶解在有机溶剂中的溶质,且这些通常为主组分。

[0039] 本发明的电解质的特征在于包含1,1-二苯乙烷。在电解质中包含1,1-二苯乙烷可提供如下的二次电池,当二次电池过充电时显示出保护功能,且即使在使用时产生过电压也不大可能产生劣化电池的反应而劣化可靠性。

[0040] 确定所述电解质的组成时,考虑Li离子的迁移中涉及的有机溶剂的物理作用的总和,和Li离子的存在量或必要量。

[0041] 用于本发明的1,1-二苯乙烷适合以与电解质的混合物的形式使用。

[0042] 出于过充电保护的的目的,如果化合物如1,1-二苯乙烷可以足够量存在于电解质中,可期望充分提高安全性。然而,由于Li盐的溶解性差,将阻碍电解质的基本功能。

[0043] 因此,当1,1-二苯乙烷与电解质混合时,应将量限制为不会阻碍电解质的基本功能的程度。

[0044] 1,1-二苯乙烷在电解质中的含量优选3重量%至35重量%,更优选5重量%至30重量%,最优选7重量%至25重量%。

[0045] 所述电解质的组分之一为产生离子的溶质,即Li盐。

[0046] 如果已知用于二次电池,则不特别限定溶质的类型,因此可使用任何溶质。具体的实例如下。

[0047] 实例包括无机盐如LiPF₆和LiPF₄,含氟有机Li盐如LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、Li环状1,2-全氟乙烷二磺酰基酰亚胺(Li cyclic 1,2-perfluoro ethanedisulfonylimide)、Li环状1,3-全氟丙烷二磺酰基酰亚胺(Li cyclic 1,3-perfluoro propanedisulfonylimide)、LiN(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂)、LiC(CF₃SO₂)₃、LiPF₄(CF₃)₂、LiPF₄(C₂F₅)₂、LiPF₄(CF₃SO₂)₂、LiPF₄(C₂F₅SO₂)₂、LiBF₂(CF₃)₂、LiBF₂(C₂F₅)₂、LiBF₂(CF₃SO₂)₂、和LiBF₂(C₂F₅SO₂)₂,和双(草酸)硼酸锂。

[0048] 这些化合物中,优选LiPF₆、LiBF₄、LiN(CF₃SO₂)₂和LiN(C₂F₅SO₂)₂,这是因为它们显示出电池性质,且特别优选LiPF₆和LiBF₄。这些Li盐可单独或组合使用。

[0049] Li盐在电解质中的含量和1,1-二苯乙烷的含量有关。

[0050] 即,1,1-二苯乙烷的分子大于用作电解质溶剂的碳酸酯的分子,因此将阻碍取决于1,1-二苯乙烷含量的Li离子的迁移。因此,为了得到具有高实用性的电解质,最优化各组分的含量是必要的。Li盐在电解质中的含量随溶解Li盐的溶剂的种类或混合组成而变化,但优选7重量%至35重量%,更优选10重量%至30重量%,更优选13重量%至25重量%。

[0051] 接下来,将说明电解质用的有机溶剂。

[0052] 不特别限定溶剂的种类,其可任意地选自常规溶剂。这种溶剂的实例包括环状碳酸酯类、链状碳酸酯类、环状醚类、链状醚类、环状羧酸酯类、链状羧酸酯类、含磷有机溶剂,其不具有饱和键。

[0053] 除了Li盐的粘度之外,影响Li离子的迁移的因素的实例包括有机溶剂的粘度和溶剂化能力(solvating ability)。溶剂化能力是解离(dissociate)溶解的离子的能力,因此存在其最适值,因为太强的溶剂化能力会阻碍离子的迁移。

[0054] 实用的二次电池的使用环境条件宽,因此保持有机溶剂的物理特性如熔点或沸点一定范围内是特别必要的。

[0055] 现实上述因素的解决方案为使用多个有机溶剂的混合物,因此考虑到从物性如熔点高低或溶剂化能力高低的组合的实用性质来决定混合组成。

[0056] 用于本发明的电解质优选不具有碳碳不饱和键的环状碳酸酯和不具有碳碳不饱和键的链状碳酸酯的混合物。

[0057] 所述环状碳酸酯的实例包括具有2-4个碳原子的亚烷基的碳酸亚烷基酯类,如碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯(propylene carbonate)和碳酸亚丁酯(butylene carbonate)。出于改进电池特性的目的,优选碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯,且特别优选碳酸亚乙酯。

[0058] 链状碳酸酯类优选碳酸二烷基酯(dialkyl carbonate),且构成链状碳酸酯的烷基的碳数优选1-5,特别优选1-4。具体实例包括碳酸二烷基酯,其可为对称的链状碳酸烷基酯类如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯和碳酸二正丙酯,和非对称的链状碳酸烷基酯类如碳酸乙基甲基酯、

碳酸甲基正丙基酯和碳酸乙基正丙基酯。这些化合物中,碳酸二甲酯因为其粘度最低而优选。

[0059] 然而,因为碳酸二甲酯具有相对低沸点,当与显示出较高沸点的链状碳酸酯类混合时能够提供更适合的特性。适合混合的是碳酸二乙酯,但其它链状碳酸酯也可以使用没有任何问题。

[0060] 混合比也取决于期望的实用特性而变化。链状碳酸酯和环状碳酸酯之比以还包含Li盐之比的最适组成的形式存在。

[0061] 所述环状碳酸酯在电解质中的含量优选1重量%至35重量%,更优选3重量%至30重量%,更优选4%至25重量%。可混合多个环状碳酸酯。

[0062] 同时,所述链状碳酸酯在电解质中的含量优选40重量%至70重量%,更优选43重量%至68重量%。可混合多种链状碳酸酯。

[0063] 下述组合适合作为总组成。

[0064] 碳酸亚乙酯和碳酸二烷酯类的组合中,优选碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯的组合,其可进一步包含对称的链状碳酸二烷酯类和/或非对称的链状碳酸二烷酯类。例如,优选包括碳酸亚乙酯、对称的链状碳酸二烷酯类和非对称的链状碳酸二烷酯类的溶剂,如碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯和碳酸二乙酯的组合,碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯和碳酸乙基甲基酯的组合,和碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯和碳酸乙基甲基酯的组合,因为它们具有循环特性和高输出放电特性的良好平衡。特别地,非对称的链状碳酸二烷酯类优选碳酸乙基甲基酯,且碳酸烷基酯的烷基具有优选1或2个碳原子。

[0065] 此外,作为辅助离子的解离或迁移的溶剂的环状醚类、链状醚类、环状羧酸酯类或链状羧酸酯类可添加至上述主有机溶剂中。

[0066] 环状醚类的实例包括四氢呋喃和2-甲基四氢呋喃,同时链状醚类的实例包括二甲氧基乙烷和二甲氧基甲烷。

[0067] 环状羧酸酯类的实例包括 γ -丁内酯和 γ -戊内酯,同时链状羧酸酯类的实例包括乙酸甲酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯和丁酸甲酯。

[0068] 这些化合物中,链状羧酸酯是适合的。

[0069] 此外,具有两个以上的氟原子的含氟环状碳酸酯适合添加至本发明的电解质中。

[0070] 不特别限定具有两个以上的氟原子的含氟环状碳酸酯的氟原子数。然而,对于氟化碳酸亚乙酯,氟原子数的下限一般为2以上,且上限一般为4以下,优选3以下。

[0071] 对于氟化碳酸亚丙酯,下限一般为2以上,且上限一般为6以下,优选5以下。特别地,出于改进循环特性和保存特性的目的,优选具有两个以上的氟原子键合至形成环状结构的碳的那些。

[0072] 具有两个以上的氟原子的含氟环状碳酸酯的具体实例包括氟化碳酸亚乙酯如顺式-4,5-二氟-1,3-二噁烷-2-酮、反式-4,5-二氟-1,3-二噁烷-2-酮、4,4-二氟-二噁烷-2-酮、三氟-1,3-二噁烷-2-酮、和四氟-1,3-二噁烷-2-酮,和氟化碳酸亚丙酯如4,5-二氟-4-甲基-1,3-二噁烷-2-酮、4,4-二氟-4-甲基-1,3-二噁烷-2-酮、4,4,5-三氟-5-甲基-1,3-二噁烷-2-酮和4,5-二氟-4-三氟四基-1,3-二噁烷-2-酮。这些碳酸酯中,出于改进电池特性的目的,优选具有两个以上的氟原子的氟化碳酸亚乙酯,其中特别优选顺式-4,5-二氟-1,3-二噁烷-2-酮、反式-4,5-二氟-1,3-二噁烷-2-酮、和4,4-二氟-二噁烷-2-酮。

[0073] 具有两个以上的氟原子的含氟环状碳酸酯可单独或组合使用。为了实现本发明的有利效果,不特别限定具有两个以上的氟原子的含氟环状碳酸酯在非水系电解质溶液中的含量,然而,一般为0.001重量%以上,优选为0.01重量%以上,更优选为0.1重量%以上,特别优选为0.2重量%以上,最优选为0.25重量%以上。如果含量低于这些范围,不太可能显示出本发明的有利效果。如果含量太大,当在高温下保存时的电池的内压可增加。因此,上限一般为10重量%以下,优选4重量%以下,更优选2重量%,特别优选1重量%,最优选0.5重量%。

[0074] 此外,具有不饱和键的环状碳酸酯类或具有7以上且18以下的总碳数的芳族化合物可添加至电解质中。

[0075] 具有不饱和键的环状碳酸酯类的实例包括碳酸亚乙烯酯化合物如碳酸亚乙烯酯、甲基碳酸亚乙烯酯(methyl vinylene carbonate)、乙基碳酸亚乙烯酯(ethyl vinylene carbonate)、4,5-二甲基碳酸亚乙烯酯(4,5-dimethyl vinylene carbonate)、4,5-二乙基碳酸亚乙烯酯(4,5-diethyl vinylene carbonate)、氟代碳酸亚乙烯酯(fluorovinylene carbonate),碳酸乙炔亚乙酯化合物如碳酸乙炔亚乙酯、4-甲基-4-乙炔基亚乙基碳酸酯(4-methyl-4-vinylethylene carbonate)、4-乙基-4-乙炔基亚乙基碳酸酯、4-正丙基-4-乙炔基亚乙基碳酸酯、5-甲基-4-乙炔基亚乙基碳酸酯、4,4-二乙炔基亚乙基碳酸酯、4,5-二乙炔基亚乙基碳酸酯,和亚甲基亚乙基碳酸酯化合物如4,4-二甲基-5-亚甲基亚乙基碳酸酯(4,4-dimethyl-5-methyleneethylene carbonate)和4,4-二乙基-5-亚甲基亚乙基碳酸酯。

[0076] 这些化合物中,优选碳酸亚乙烯酯、碳酸乙炔亚乙酯、4-甲基-4-乙炔基亚乙基碳酸酯和4,5-二乙炔基亚乙基碳酸酯,其中出于改进循环特性的目的,更优选碳酸亚乙烯酯和碳酸乙炔亚乙酯。这些化合物可单独或可组合使用。

[0077] 具有总计7个以上且18个以下的碳原子的芳族化合物包括联苯,烷基联苯如2-甲基联苯,芳族化合物如三联苯、三联苯的部分氢化物、环戊基苯、环己基苯(cyclohexylbenzene)、叔丁基苯、叔戊基苯、二苯醚和氧芴,前述芳族化合物的部分氟化产物如2-氟代联苯、3-氟代联苯、4-氟代联苯、邻环己基氟代苯(o-cyclohexylfluorobenzene)和对环己基氟代苯(p-cyclohexylfluorobenzene),和含氟苯甲醚化合物如2,4-二氟苯甲醚、2,5-二氟苯甲醚、2,6-二氟苯甲醚和3,5-二氟苯甲醚。

[0078] 这些化合物中,优选芳族化合物如联苯、烷基联苯、三联苯、三联苯的部分氢化物、环己基苯、叔丁基苯、叔戊基苯、二苯醚和氧芴。

[0079] 人们认为通过抑制具有总计7个以上的碳原子且18个以下的碳原子的芳族化合物和负极正极之间的反应可抑制电池的高温保存后的放电特性显著劣化。

[0080] 具有总计7个以上的碳原子且18个以下的碳原子的芳族化合物在电解质中的含量一般为0.001重量%以上,优选0.1重量%以上,特别优选0.3重量%以上,最优选0.5重量%以上,以使本发明的电解质显示出本发明的有利效果。上限一般为5重量%以下,优选3重量%以下,特别优选2重量%以下。如果含量少于下限,本发明的电解质不太可能显示出改进抵抗过充电的安全性的效果。如果含量太大,所述电解质将劣化电池特性如高温保存特性。

[0081] 本发明的实施方案中,使用环状碳酸酯、链状碳酸酯、Li盐和1,1-二苯乙烷,变化

混合比以改变电解质的组成。

[0082] 将说明正极。

[0083] 正极12可通过将浆料(slurry)涂布在集电用金属箔体(metal foil body)如压延铝箔(rolled aluminum foil)上,加热干燥浆料以移除溶剂,并将干燥涂层(dried coating)成形为所需尺寸和密度而生产,所述浆料为例如金属化合物系材料、辅助电子导电性的导电辅助材料、粘结剂和溶剂的混合物。

[0084] 可用于正极活性材料的金属化合物系材料为能够释放电子至电池的外部电路且同时释放Li离子至电解质的材料,且取决于材料的化学组成或结晶结构来变化Li离子的量。金属系化合物材料优选能够可逆地让许多Li离子进出的材料。

[0085] 这种材料的实例包括过渡金属氧化物、锂和过渡金属的复合氧化物、和过渡金属硫化物。过渡金属可为Fe、Co、Ni或Mn。具体实例包括过渡金属氧化物如MnO、V₂O₅、V₆O₁₃和TiO₂,无机化合物如LiNiO₂、LiCoO₂、LiMn₂O₄、TiS₂、FeS和MoS₂。为了改进其特性,可使用通过部分的这些材料的特定元素被元素取代而生产的材料。

[0086] 除了上述无机化合物之外,也可使用有机化合物系正极材料。这种材料的实例包括聚苯胺、聚吡咯、多并苯(polyacene)、二硫化物系化合物、聚硫化物系化合物和N-氟代吡啶鎓盐。正极材料可为上述无机化合物和有机化合物的混合物。

[0087] 上述正极材料的物性由制约条件如二次电池的利用形态引起的电池设计和生产工序中的必要项目来决定。当生产所述材料时,设计工序以实现所述物性。所述物性的实例包括粉末粒径及分布、比表面积和密度。

[0088] 作为实例,考虑到二次电池的其它构成特点,任意地选择粉末粒径,但出于改进电池特性如倍率特性(rate characteristics)和循环特性的目的,一般平均值优选1 μ m至30 μ m,更优选1 μ m至10 μ m。

[0089] 本发明的实施方案中,在正极中以90重量%的量使用具有平均粒径为5 μ m的LiCoO₂。

[0090] 上述正极材料具有较低电子导电性,因此辅助电子导电性的导电辅助材料优选共存在正极中。所述材料适合为碳系材料(carbon material)或金属系材料,且也可使用具有高电子导电性的其它材料。共存的材料的量限定于必要最低限,以将规定二次电池的容量的正极材料的含量升高至最大限。

[0091] 适合的碳系材料的实例包括煤烟(soot)、乙炔黑、科琴黑(Ketjen black)、灯黑(lampblack)、炉黑、碳黑、石墨、碳纤维、石墨纤维、纳米纤维、纳米管、焦炭、硬碳和无定形碳。金属系材料期望为不会通过该材料在正极内暴露于电位而电化学溶解的材料,且适合为铝、镍、钛或不锈钢等。

[0092] 本发明的实施方案中,在正极中以5重量%的量使用乙炔黑作为导电辅助材料。

[0093] 大部分上述正极材料和导电辅助材料为粉末状的形式,因此优选使用少量粘结剂将正极材料和导电辅助材料相互结合,并将它们固定在集电用金属箔体上。粘结剂需要为化学活性不活跃或电化学活性不活跃的,并具有轻微的柔软性(flexibility)和亲和性(affinity),且优选塑性树脂材料(plastic resin material)。

[0094] 塑性树脂材料的实例包括氟化树脂如聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯和聚四氟乙烯,含CN基聚合物如聚丙烯腈和聚偏氰乙烯(polyvinylidenedicyanide),聚乙烯醇系聚合物如

聚乙酸乙烯酯和聚乙烯醇,含卤聚合物如聚氯乙烯和聚偏二氯乙烯,导电性聚合物如聚苯胺,链烷系聚合物如聚乙烯、聚丙烯和聚-1,1-二甲基乙烯,不饱和聚合物如聚丁二烯和聚异戊二烯,具有环的聚合物如聚苯乙烯、聚甲基苯乙烯、聚乙烯吡啶和聚-N-乙烯吡咯烷酮,和丙烯酸系聚合物如聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸丁酯、聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸和聚丙烯酰胺。可选地,塑性树脂材料可为上述树脂材料的混合物、改性产物、衍生物、无规共聚物、交替共聚物(alternate copolymer)、接枝共聚物或嵌段共聚物。这些树脂的重均分子量一般为10,000至3,000,000,优选100,000至1,000,000。如果分子量太低,涂层强度会减少。如果分子量太高,粘度增加,使其难以形成电极。

[0095] 可使用适当的浆料溶剂,其仅溶解粘结剂树脂但不溶解其它材料以便充分均一地分布粘结剂或将浆料成形为至具有预定大小的膜。例如,当使用聚偏二氟乙烯时,适合使用二甲基甲酰胺作为溶剂。可选地,也可使用N-甲基吡咯烷酮,且溶剂可根据生产工序任意地选择。

[0096] 本发明的实施方案中,在正极中以5重量%的量使用聚偏二氟乙烯作为树脂。

[0097] 集电用金属箔体优选为可廉价得到并能够耐工业使用的材料,且适合为具有抵抗正极生成的电位的耐电化学性的材料。例如,所述材料优选铝箔、镍箔、钛箔或不锈钢箔。更优选的是容易得到的压延铝箔。

[0098] 用于涂布浆料的方法可为常见的印刷技术。当涂层具有小厚度时,可使用凹版印刷。当涂层厚时,适合使用印刷方法如刮刀印刷(doctor blade printing)或模头印刷(die printing)。

[0099] 然后通过加热来干燥涂层,且可使用任何干燥方法。适合使用能够完成期望的与粘结剂的粘结强度的干燥方法。

[0100] 下文中,当将涂层切断成预定大小时,适合使用可工业利用的切割刀和使用其的系统。为了得到预定的密度,如果必要的话适合使用可工业利用的加压装置和系统。

[0101] 本发明的实施方案中,涂层形成在刮刀法下进行。干燥在内空气循环型烘箱中在100℃的温度下进行。允许涂层穿过辊式加压器然后冲压成15mm直径的圆盘状从而生产正极11。正极活性材料的量为约23mg。

[0102] 接下来将说明负极。

[0103] 负极14可通过将浆料涂布在集电用金属箔体如压延铝箔上,加热干燥浆料以移除溶剂,并将干燥涂层成形为所需尺寸和密度而生产,所述浆料为例如碳质材料(carbonaceous material)、粘结剂和溶剂的混合物。

[0104] 可用于负极的碳质材料指能够使Li离子和从外部电路浮动出的电子结合和稳定化的材料,且优选为在其中具有许多稳定化位点(stabilizing site)的材料。

[0105] 例如,碳质材料可为任何源于有机物质的材料而不管结晶度是否高或低,且适合为石墨、焦炭、无定形碳、硬碳或聚合物碳。考虑到原理,将夹在石墨烯层之间的Li离子结合至电子并稳定化。

[0106] 可选地,用于形成电化学的金属间化合物的方法可用作其它稳定化系统,且对于这种方法,适合使用硅、锡、锌、铋、锑、镉、铅或锶等。

[0107] 此外,也可使用显示出低电化学反应电位因而管理(managing)二次电池的负极侧

的其它材料。所述材料的实例包括金属和氧、硫、卤素、氮或磷等的化合物。

[0108] 根据二次电池的用途,为了得到任意放电特征(discharge profile),可使用以预定比混合的若干上述负极材料。

[0109] 负极材料的物性由制约条件如二次电池的利用形态引起的电池设计和生产工序中的必要项目来决定。当生产所述材料时,设计工序以实现所述物性。所述物性的实例包括粉末粒径及分布、比表面积和密度。

[0110] 作为实例,考虑到二次电池的其它构成特点,任意地选择粉末粒径,但出于改进电池特性如倍率特性和循环特性的目的,一般平均值优选 $1\mu\text{m}$ 至 $70\mu\text{m}$,更优选 $5\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 。

[0111] 本发明的实施方案中,在负极中以94重量%的量使用具有平均粒径为 $20\mu\text{m}$ 的石墨。

[0112] 尽管大部分上述负极材料的电子导电性高,辅助电子导电性的导电辅助材料优选在由于负极材料的光滑表面而使颗粒之间不充分接触的情况下共存。所述材料适合为碳系材料或金属系材料,且也可使用具有高电子导电性的其它材料。共存的材料的量限定于必要最低限,以将规定二次电池的容量的负极材料的含量升高至最大限。

[0113] 上述碳质材料适合为煤烟、乙炔黑、科琴黑、油烟、炉黑、碳黑、石墨、碳纤维、石墨纤维、纳米纤维、纳米管、焦炭、硬碳或无定形碳。金属系材料期望为不会与负极内所述材料所暴露的电位发生电化学反应的材料,且适合为铜、镍、钛或不锈钢。

[0114] 本发明的实施方案中,在负极中以1重量%的量使用乙炔黑作为导电辅助材料。

[0115] 大部分上述负极材料和导电辅助材料为粉末状的形式,因此优选使用小量粘结剂将负极材料和导电辅助材料相互结合,并将它们固定在集电用金属箔体上。粘结剂需要化学活性不活跃或电化学活性不活跃,并具有轻微柔软性和亲和性,且优选塑性树脂材料。

[0116] 塑性树脂材料的实例包括氟化树脂如聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯,含CN基聚合物如聚丙烯腈和聚偏氰乙烯,聚乙烯醇系聚合物如聚乙酸乙烯酯和聚乙烯醇,含卤聚合物如聚氯乙烯和聚偏二氯乙烯,导电性聚合物如聚苯胺,链烷系聚合物如聚乙烯、聚丙烯和聚-1,1-二甲基乙烯,不饱和聚合物如聚丁二烯和聚异戊二烯,具有环的聚合物如聚苯乙烯、聚甲基苯乙烯、聚乙烯吡啶和聚-N-乙烯吡咯烷酮,和丙烯酸系聚合物如聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸丁酯、聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸和聚丙烯酰胺。可选地,塑性树脂材料可为上述树脂材料的混合物、改性产物、衍生物、无规共聚物、交替共聚物、接枝共聚物或嵌段共聚物。这些树脂的重均分子量一般为10,000至3,000,000,优选100,000至1,000,000。如果分子量太低,涂层强度会减少。如果分子量太高,粘度增加,使得难以形成电极。

[0117] 可使用适当的浆料溶剂,其仅溶解粘结剂树脂但不溶解其它材料以便充分均一地分布粘结剂,并将浆料成形为具有预定大小的膜。例如,当使用聚偏二氟乙烯时,适合使用二甲基甲酰胺作为溶剂。可选地,也可使用N-甲基吡咯烷酮,且溶剂可根据生产工序任意地选择。

[0118] 本发明的实施方案中,在负极中以5重量%的量使用聚偏二氟乙烯作为树脂。

[0119] 集电用金属箔体优选为可廉价得到并能够耐工业使用的材料,且适合为不显示出与负极所生成的电位的电化学反应性的材料。例如,所述材料优选铜箔、镍箔、钛箔或不锈钢箔。更优选的是容易得到的电解铜箔和压延铜箔。

[0120] 用于涂布浆料的方法可为常见的印刷技术。当涂层具有小厚度时,可使用凹版印刷。当涂层厚时,适合使用印刷方法如刮刀印刷或模头印刷。

[0121] 然后通过加热来干燥涂层,且可使用任何干燥方法。适合使用能够完成期望的与粘结剂的粘结强度的干燥方法。

[0122] 下文中,当将涂层切断成预定大小时,适合使用可工业利用的切割刀片或使用其的系统。为了得到预定的密度,如果必要的话,适合使用可工业利用的加压装置和系统。

[0123] 本发明的实施方案中,涂层形成在刮刀法下进行。干燥在内空气循环型烘箱中在100℃的温度下进行。允许涂层穿过辊式加压器然后冲压成15mm直径的圆盘状从而生产负极14。负极活性物质的量为约14mg。

[0124] 隔离膜15将正极12和负极14隔离开以防止由正极和负极之间的接触引起的电流的短路,并允许锂离子穿过。隔离膜适合为树脂制的多孔膜。

[0125] 所述膜适合为将松散树脂(bulk resin)拉伸开孔(open)而生产的拉伸膜(stretched film),或将纤维状树脂纤维多层压以成形为如多孔膜的空孔结构(hole structure)而生产的无纺布。

[0126] 树脂的材质的实例包括聚烯烃,其中特别适合的为聚乙烯。聚乙烯具有相对较低的熔点,因此当电池的温度因某些原因(例如,由于短路变得不稳定)升高时,聚乙烯膜的孔由于热熔解而闭塞以便防止驱动用离子(driving ion)的迁移,从而终止反应并确保安全性。

[0127] 拉伸型微多孔膜(stretch type microporous film)一般通过添加增塑剂至聚烯烃并在拉伸前后移除增塑剂,从而形成以存在增塑剂的位点为起源的相对均一的微多孔结构而形成的。

[0128] 拉伸一般沿纵向和横向二者,适当地与前述增塑剂移除一起,组合任意的环境介质、温度、速度、应力和工序的重复数来进行,从而提供适合的拉伸膜。

[0129] 高品质拉伸膜可通过上述工序来生产。然而,因为所述工序为多阶段工序,因此使得难以减少由这些阶段引起的生产成本,其将会为二次电池普及的不利因素。

[0130] 同时,所述工序可通过仅沿纵向拉伸树脂而不使用增塑剂来简化,从而生产可在工业水平上使用并具有减少生产成本的多孔膜。在这种情况下,树脂为聚烯烃,且适合使用聚丙烯。

[0131] 本发明的实施方案中,使用由沿横向和纵向双轴拉伸用作树脂的聚乙烯而生产的微多孔膜。所述膜具有25 μ m的膜厚、45%的孔隙率和约120℃的熔点。

[0132] 具有上述结构的二次电池的操作如下。

[0133] 当电池充电时,包含于正极12的Li离子穿过隔离膜15,然后插入包含于负极14的层状石墨的层之间。当电池放电时,Li离子脱离(deinsert)包含于负极14的层状石墨,并经由隔离膜15返回正极12。

[0134] 根据本发明的二次电池已在上文说明,但不局限于上述实施方案,且在不偏离本发明的主旨的范围内可进行各种变更。

[0135] 上述实施方案中,已说明硬币型(coin type)二次电池,但本发明的二次电池类似可用于具有其它形状的那些如纽扣型、纸型、棱型(prismatic type)和具有螺旋结构的筒型(cylindrical type)。本发明的二次电池也可制成各种大小如薄型和大型等。

[0136] 此外,本发明由设想本发明的电解质用于由一般方法生产的其中电极或隔离膜被液体含浸的二次电池的实施方案来说明。然而,本发明可应用于任何其它电解质且例如可适合用于凝胶状电解质和固体状电解质。

[0137] 实施例

[0138] 本发明将通过下述实施例和比较例进行更详细的说明,但并不局限于此。

[0139] (实施例1)

[0140] 通过使用各具有表3所列的组成的电解质,根据本发明的实施方案来产生二次电池。

[0141] 得到的二次电池使用0.875mA的恒定电流充电至4.2V,然后在恒定电压下充电8小时。其后,二次电池在室温下在0.875mA的恒定电流下放电至3.0V。此外,二次电池在与上述相同的条件下再次充电之后,放置在0℃烘箱内保持2小时,电池在7.00mA的恒定电流下放电。计算二次放电容量与一次放电容量之比并定义为源于0℃2C放电试验的容量保持率。结果列于表3中也示出于图2中。

[0142] (比较例1)

[0143] 通过使用各具有表3所列的组成的电解质,由与实施例1相同的步骤来产生二次电池,并计算0℃2C放电试验的容量保持率。结果列于表3中也示出于图2中。

[0144] 尽管使用不同种类和混合量的化合物进行实验,但1,1-二苯乙烷即使当其混合量如图2所示增加时也显示出实用的低温高输出放电的优异特性。

[0145] (实施例2)

[0146] 除了使用具有表4所列的组成的电解质,且使用单轴拉伸聚丙烯生产的微多孔膜作为隔离膜之外,使用与实施例1相同的步骤来生产二次电池。

[0147] 以和实施例1相同的方式,计算0℃2C放电试验的容量保持率。结果列于表4中。

[0148] (比较例2)

[0149] 通过使用具有表4所列的组成的电解质,由与实施例2相同的步骤来生产二次电池,并计算0℃2C放电试验的容量保持率。结果列于表4中。

[0150] 其中混合1,1-二苯乙烷的电解质和聚丙烯制隔离膜的组合的使用提供比包含2,2-二苯丙烷的电解质更加改进的特性。

[0151] (实施例3)

[0152] 通过使用各具有表5所列的组成的电解质,由与实施例1相同的步骤来生产二次电池。

[0153] 以和实施例1相同的方式,计算0℃2C放电试验的容量保持率。结果列于表5中也示出于图3中。

[0154] (比较例3)

[0155] 通过使用各具有表5所列的组成的电解质,由与实施例3相同的步骤来生产二次电池,并计算0℃2C放电试验的容量保持率。结果列于表5中也示出于图3中。

[0156] 从本实施例、实施例1-2、比较例1-5和比较例1-6的结果中,在特定的Li盐浓度下改进特性,且特别当如图3所示使用1,1-二苯乙烷时是显著的。

[0157] (实施例4)

[0158] 通过使用各具有表6所列的组成的电解质,由与实施例1相同的步骤来生产二次电

池。

[0159] 以和实施例1相同的方式,计算0℃2C放电试验的容量保持率。结果列于表6中也示出于图4中。

[0160] (比较例4)

[0161] 通过使用各具有表6所列的组成的电解质,由与实施例4相同的步骤来生产二次电池,并计算0℃2C放电试验的容量保持率。结果列于表6中也示出于图4中。

[0162] 从本实施例、实施例3-2和比较例3-4的结果中,显而易见的是,在环状碳酸酯的特定的浓度范围内得到优异的特性,且如图4所示使用1,1-二苯乙烷得到特别优异的特性。

[0163] (实施例5)

[0164] 通过使用各具有表7所列的组成的电解质,由与实施例1相同的步骤来生产二次电池。

[0165] 以和实施例1相同的方式,计算0℃2C放电试验的容量保持率。结果列于表7中。

[0166] 从本实施例和实施例3-2的结果中,变得显而易见的是,使用特定的链状碳酸酯得到优异的特性。

[0167] [表1]

[0168]

	1,1-二苯乙烷	1,2-二苯乙烷	2,2-二苯丙烷	二苯甲烷
沸点(℃)	-18	52	27	25

[0169] [表2]

[0170]

	1,1-二苯乙烷	1,2-二苯乙烷	2,2-二苯丙烷	二苯甲烷
耐电压(V)	4.60	4.62	4.70	4.36

[0171] [表3]

[0172]

	化合物	电解质组成 (重量%)				0°C 2C放电 试验保持率/%
		碳酸亚乙酯	碳酸二甲酯	LiPF ₆	化合物	
实施例1-1	1,1-二苯乙烷	25	58	12	5	73
实施例1-2	1,1-二苯乙烷	23	55	12	10	74
实施例1-3	1,1-二苯乙烷	20	48	12	20	72
实施例1-4	1,1-二苯乙烷	14	34	12	40	67
比较例 1-1	无	26	62	12	0	73
比较例 1-2	1,1-二苯乙烷	25	58	12	5	65
比较例 1-3	2,2-二苯丙烷	25	58	12	5	66
比较例 1-4	二苯甲烷	25	58	12	5	67
比较例 1-5	1,1-二苯乙烷	23	55	12	10	63
比较例 1-6	2,2-二苯丙烷	23	55	12	10	64
比较例 1-7	二苯甲烷	23	55	12	10	65
比较例 1-8	1,1-二苯乙烷	20	48	12	20	60
比较例 1-9	2,2-二苯丙烷	20	48	12	20	62
比较例 1-10	二苯甲烷	20	48	12	20	61
比较例 1-11	1,1-二苯乙烷	14	34	12	40	50
比较例 1-12	2,2-二苯丙烷	14	34	12	40	53
比较例 1-13	二苯甲烷	14	34	12	40	51

[0173] [表4]

[0174]

	化合物	电解质	隔离膜	0°C 2C放电 试验保持率/%
实施例2	1,1-二苯乙烷	和实施例1-2相同	聚丙烯制微多孔膜	71
比较例2	2,2-二苯丙烷	和比较例1-6相同	聚丙烯制微多孔膜	62

[0175] [表5]

[0176]

	化合物	电解质组成 (重量%)				0℃ 2C放电 试验保持率/%
		碳酸亚乙酯	碳酸二甲酯	LiPF ₆	化合物	
实施例3-1	1,1-二苯乙烷	23	53	14	10	84
实施例3-2	1,1-二苯乙烷	22	50	18	10	83
实施例3-3	1,1-二苯乙烷	20	46	24	10	81
比较例3-1	1,2-二苯乙烷	23	53	14	10	70
比较例3-2	2,2-二苯丙烷	23	53	14	10	72
比较例3-3	1,2-二苯乙烷	22	50	18	10	72
比较例3-4	2,2-二苯丙烷	22	50	18	10	78
比较例3-5	1,2-二苯乙烷	20	46	24	10	68
比较例3-6	2,2-二苯丙烷	20	46	24	10	77

[0177] [表6]

[0178]

	化合物	电解质组成 (重量%)				0℃ 2C放电 试验保持率/%
		碳酸亚乙酯	碳酸二甲酯	LiPF ₆	化合物	
实施例4-1	1,1-二苯乙烷	0	72	18	10	68
实施例4-2	1,1-二苯乙烷	4	68	18	10	79
实施例4-3	1,1-二苯乙烷	7	65	18	10	89
实施例4-4	1,1-二苯乙烷	14	58	18	10	88
实施例4-5	1,1-二苯乙烷	29	43	18	10	78
比较例4-1	2,2-二苯丙烷	0	72	18	10	65
比较例4-2	2,2-二苯丙烷	4	68	18	10	74
比较例4-3	2,2-二苯丙烷	7	65	18	10	83
比较例4-4	2,2-二苯丙烷	14	58	18	10	81
比较例4-5	2,2-二苯丙烷	29	43	18	10	70

[0179] [表7]

[0180]

	电解质组成 (重量%)				0℃ 2C放电 试验保持率/%
	碳酸亚乙酯	链状碳酸酯(名称)	LiPF ₆	1,1-二苯乙烷	
实施例5-1	22	50(碳酸乙基甲基酯)	18	10	72
实施例5-2	22	50(碳酸二乙酯)	18	10	68
实施例5-3	22	25(碳酸二甲酯) 25(碳酸二乙酯)	18	10	80
实施例5-4	22	25(碳酸二甲酯) 25(碳酸乙基甲基酯)	18	10	83

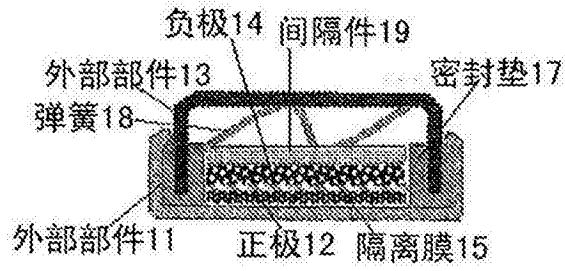


图1

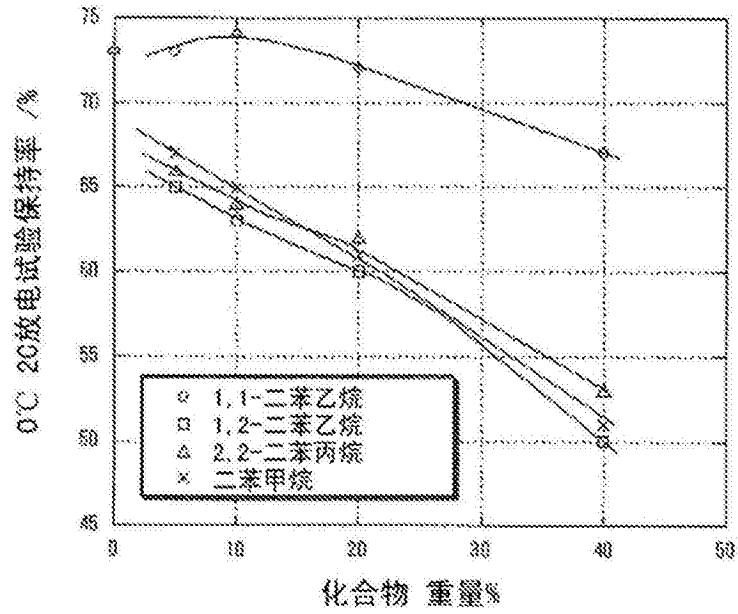


图2

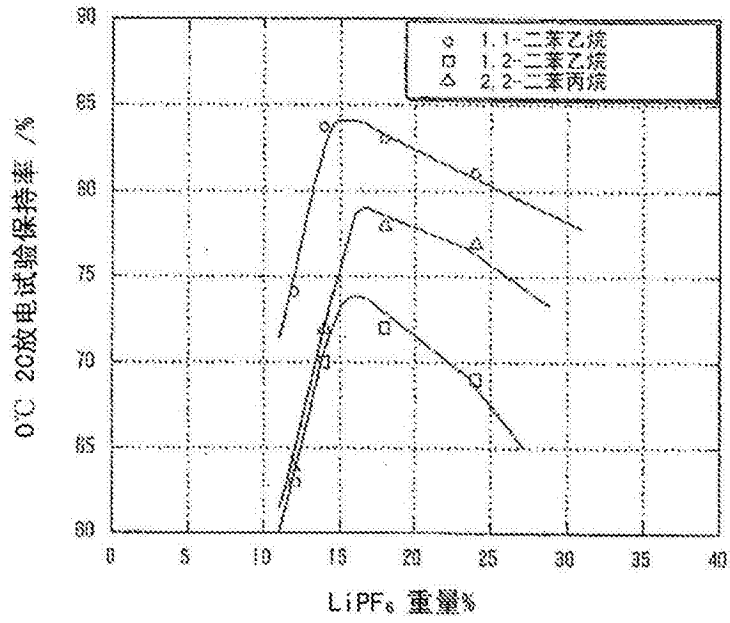


图3

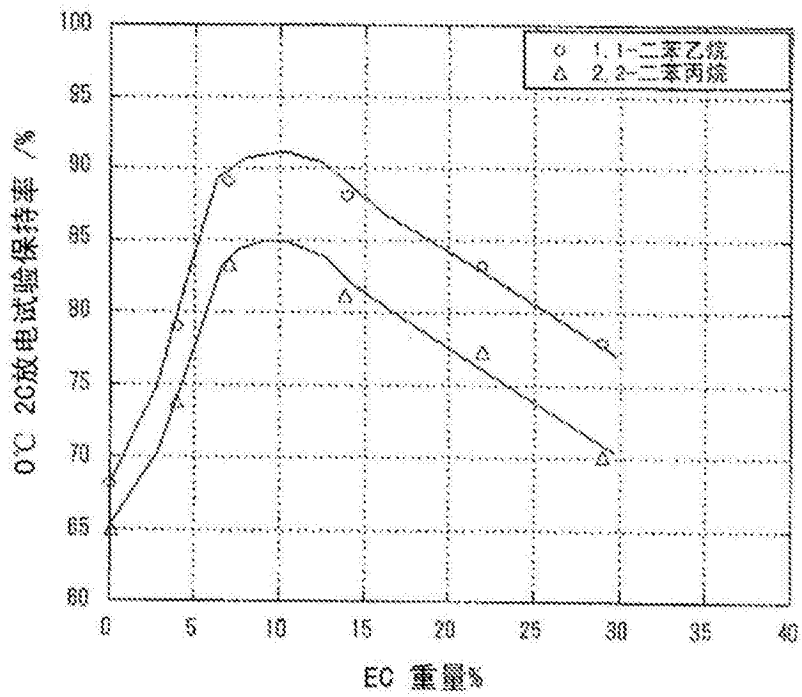


图4