



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106910933 A

(43)申请公布日 2017.06.30

(21)申请号 201610949356.9

H01M 10/0525(2010.01)

(22)申请日 2016.10.26

H01M 10/42(2006.01)

(30)优先权数据

2015-213798 2015.10.30 JP

(71)申请人 汽车能源供应公司

地址 日本神奈川县

(72)发明人 中川嵩

(74)专利代理机构 北京信慧永光知识产权代理
有限责任公司 11290

代理人 周善来 李雪春

(51)Int.Cl.

H01M 10/0566(2010.01)

H01M 10/0567(2010.01)

H01M 4/52(2010.01)

H01M 4/38(2006.01)

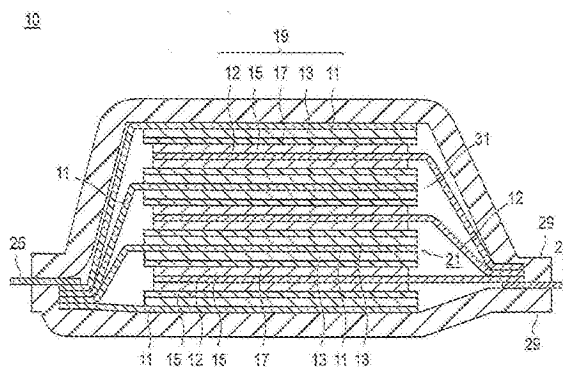
权利要求书1页 说明书11页 附图2页

(54)发明名称

锂离子二次电池

(57)摘要

本发明提锂离子二次电池,其包括:在正极集电体上配置有正极活性物质层的正极;在负极集电体上配置有负极活性物质层的负极;隔膜;以及电解液,所述正极活性物质层包含含有锂镍系复合氧化物的正极活性物质,所述电解液含有不饱和环状碳酸酯和/或卤化环状碳酸酯作为添加剂,所述锂镍系复合氧化物的每单位表面积的、吸附在所述正极上的所述不饱和环状碳酸酯和所述卤化环状碳酸酯的质量的合计为 $0.2 \sim 3.5\text{g}/\text{m}^2$ 。



1. 一种锂离子二次电池,其特征在于,
所述锂离子二次电池包括:
正极,在正极集电体上配置有正极活性物质层;
负极,在负极集电体上配置有负极活性物质层;
隔膜;以及
电解液,
所述正极活性物质层包含含有锂镍系复合氧化物的正极活性物质,
所述电解液含有不饱和环状碳酸酯和/或卤化环状碳酸酯作为添加剂,
所述锂镍系复合氧化物的每单位表面积的、吸附在所述正极上的所述不饱和环状碳酸酯和所述卤化环状碳酸酯的质量的合计为 $0.2\sim 3.5\text{g}/\text{m}^2$ 。
2. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池,其特征在于,
所述正极活性物质层包含含有锂锰系复合氧化物的正极活性物质,
所述锂锰系复合氧化物的每单位表面积的、吸附在所述正极上的所述不饱和环状碳酸酯和所述卤化环状碳酸酯的质量的合计为 $0.8\sim 5.5\text{g}/\text{m}^2$ 。
3. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池,其特征在于,
所述正极活性物质层包含含有锂锰系复合氧化物的正极活性物质,
所述电解液含有二磺酸化合物,
所述锂锰系复合氧化物的每单位表面积的、吸附在所述正极上的所述二磺酸化合物的质量为 $0.04\sim 0.6\text{g}/\text{m}^2$ 。
4. 根据权利要求2所述的锂离子二次电池,其特征在于,
所述电解液含有二磺酸化合物,
所述锂锰系复合氧化物的每单位表面积的、吸附在所述正极上的所述二磺酸化合物的质量为 $0.04\sim 0.6\text{g}/\text{m}^2$ 。
5. 根据权利要求1~4中任意一项所述的锂离子二次电池,其特征在于,
所述锂镍系复合氧化物为锂镍钴复合氧化物,
所述锂镍钴复合氧化物用通式 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Me}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ 表示、且具有层状结晶结构,所述通式中的 x 满足 $1\leq x\leq 1.2$ 的条件, y 和 z 是满足 $y+z<1$ 的关系的正数, y 的值为0.5以下, Me 是选自Al、Mn、Na、Fe、Cr、Cu、Zn、Ca、K、Mg和Pb构成的组中的至少1种以上的金属。
6. 根据权利要求5所述的锂离子二次电池,其特征在于,所述 Me 是Mn。
7. 根据权利要求2~6中任意一项所述的锂离子二次电池,其特征在于,所述锂锰系复合氧化物是 LiMn_2O_4 。
8. 根据权利要求1~7中任意一项所述的锂离子二次电池,其特征在于,所述负极活性物质层包含含有碳系负极材料的负极活性物质。
9. 根据权利要求1~8中任意一项所述的锂离子二次电池,其特征在于,所述不饱和环状碳酸酯是碳酸亚乙烯酯,所述卤化环状碳酸酯是氟代碳酸乙烯酯。
10. 根据权利要求1~9中任意一项所述的锂离子二次电池,其特征在于,所述锂离子二次电池的容量为5Ah以上70Ah以下。

锂离子二次电池

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请要求2015年10月30日向日本特许厅提交的日本专利申请第2015-213798号的优先权,因此将所述日本专利申请的全部内容以引用的方式并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及非水电解质电池,特别是涉及锂离子二次电池。

背景技术

[0004] 非水电解质电池,作为包括混合动力汽车和电动汽车等汽车用的电池已被实用化。作为这样的车载电源用电池,使用锂离子二次电池。对锂离子二次电池要求其同时具有输出特性、能量密度、容量、寿命和高温稳定性等各种特性。特别是为了改善电池寿命(循环特性和保存特性),针对电解液进行了各种各样的改良。

[0005] 例如,在日本专利公开公报特开2012-94454号中提出了一种电解液的方案,所述电解液作为在高温下保存后的锂离子二次电池的倍率特性优异的非水系电解液,包含环状二磺酸酯。已被公众所知的是,环状二磺酸酯通过在电极(特别是负极)表面上分解而在电极表面形成覆盖膜。形成的覆盖膜能够提高电池的循环特性。其中,已被公众所知的是,甲烷二磺酸亚甲酯(以下称为“MMDS”)对负极的保护效果高。此外,从改善电池的循环寿命等的观点出发,作为正极活性物质,从以往开始就尝试了使用锂镍系复合氧化物。

[0006] 在使用了含有锂镍系复合氧化物的正极活性物质的电池中,有时使用含有作为添加剂的甲烷二磺酸亚甲酯等二磺酸酯化合物的电解液。在该情况下,已被公众所知的是,电池的容量存在降低的倾向。二磺酸酯化合物与电池材料可以微量含有的水反应而生成分解物(二磺酸化合物)。所述二磺酸吸附在正极表面并形成正极保护覆盖膜。可是,如果被吸附的二磺酸的量过多,则会攻击锂镍系复合氧化物。其结果,认为由于这种情况会引起电池的电阻上升,所以会导致输出降低。

发明内容

[0007] 因此,本发明的目的在于:抑制使用了含有锂镍系复合氧化物的正极活性物质的锂离子二次电池的电阻上升。

[0008] 本发明提供一种锂离子二次电池,其包括:包括:正极,在正极集电体上配置有正极活性物质层;负极,在负极集电体上配置有负极活性物质层;隔膜;以及电解液,所述正极活性物质层包含含有锂镍系复合氧化物的正极活性物质,所述电解液含有不饱和环状碳酸酯和/或卤化环状碳酸酯作为添加剂,所述锂镍系复合氧化物的每单位表面积的、吸附在所述正极上的所述不饱和环状碳酸酯和所述卤化环状碳酸酯的质量的合计为 $0.2\sim 3.5\text{g/m}^2$ 。

[0009] 本发明能够抑制锂离子二次电池的经过了充放电循环后或者长期保存后的电池的电阻上升。

附图说明

[0010] 图1是表示本发明的一个实施方式的锂离子二次电池的剖视示意图。

[0011] 图2是表示正极活性物质所含有的复合氧化物的每单位表面积中环状碳酸酯(具有不饱和键的环状碳酸酯化合物(VC)和具有卤素的环状碳酸酯化合物(FEC))的质量与、保存后的电池的直流电阻值的关系的图。

[0012] 图3是表示正极活性物质所含有的复合氧化物的每单位表面积中环状碳酸酯(具有不饱和键的环状碳酸酯化合物(VC)和具有卤素的环状碳酸酯化合物(FEC))的质量与、循环充放电后的电池的直流电阻值的关系的图。

具体实施方式

[0013] 以下说明本发明的实施方式。在本实施方式中,所谓的正极是薄板状或者片状的电池构件,该构件具有正极活性物质层,所述正极活性物质层是通过在金属箔等正极集电体上涂布或滚压(rolling)包含正极活性物质、粘合剂、以及必要情况下的导电助剂的混合物后经过干燥工序而形成的。所谓的负极是薄板状或者片状的电池构件,该构件具有负极活性物质层,所述负极活性物质层是通过在负极集电体上涂布包含负极活性物质、粘合剂、以及必要情况下的导电助剂的混合物而形成的。所谓的隔膜是膜状的电池构件,该构件通过将正极和负极隔离,确保负极和正极之间的锂离子的传导性。所谓的电解液是通过将离子性物质溶解在溶剂中而得到的,是导电性溶液。在本实施方式中,尤其可以采用非水电解液。包括正极、负极和隔膜的发电元件是电池的主构成构件的一个单位。所述发电元件通常是层叠体,所述层叠体包括使隔膜介于正极和负极之间而层叠的正极和负极。在本发明的实施方式的锂离子二次电池中,所述层叠体浸渍在电解液中。

[0014] 本实施方式的锂离子二次电池,包括封装体以及收纳在其内部的所述发电元件。优选的是,发电元件收纳在被密封了的封装体的内部。在此,“密封”是指发电元件以不与外部空气接触的方式被封装体材料包裹。即,封装体具有能够在其内部收纳发电元件、且能被密封的袋形状。

[0015] 在此,优选的是,正极活性物质层包含含有锂镍系复合氧化物的正极活性物质。锂镍系复合氧化物是用通式 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Me}_{(1-y)}\text{O}_2$ (在此,Me是选自由Al、Mn、Na、Fe、Co、Cr、Cu、Zn、Ca、K、Mg和Pb构成的组中的至少1种以上的金属)表示的、含有锂和镍的金属复合氧化物。

[0016] 正极活性物质层还可以包含含有锂锰系复合氧化物的正极活性物质。作为锂锰系复合氧化物的例子,可以举出具有锯齿形层状结构的锰酸锂(LiMnO_2)和尖晶石型锰酸锂(LiMn_2O_4)。通过并用锂锰系复合氧化物,能够以更便宜的价格制造正极。特别优选的是,使用过充电状态下的结晶结构的稳定度方面优异的尖晶石型的锰酸锂(LiMn_2O_4)。

[0017] 作为在本发明的全部实施方式中使用的优选的电解液的例子,可以举出作为非水电解液的混合物,该混合物包含:碳酸二甲酯(以下称为“DMC”)、碳酸二乙酯(以下称为“DEC”)、碳酸二正丙酯、碳酸二异丙酯、碳酸二正丁酯、碳酸二异丁酯、和碳酸二叔丁酯等链状碳酸酯;以及碳酸丙烯酯(以下称为“PC”)和碳酸乙烯酯(以下称为“EC”)等不饱和键和卤素都不具有的环状碳酸酯。通过将六氟磷酸锂(LiPF_6)、四氟硼酸锂(LiBF_4)或者高氯酸锂(LiClO_4)等锂盐溶解在所述的碳酸酯混合物中而得到电解液。

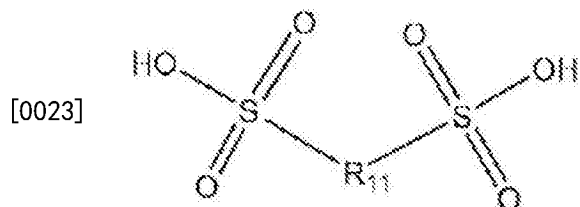
[0018] 本实施方式的电解液可以含有添加剂。作为可以加入电解液的添加剂的例子,可以举出具有不饱和键的环状碳酸酯化合物(以下,适当称为“不饱和环状碳酸酯”)。具有不饱和键的环状碳酸酯化合物,在电池的充放电的过程中电化学性分解。分解了的添加剂在后述的全部实施方式中所使用的电极的表面上形成覆盖膜。通过这样做,具有不饱和键的环状碳酸酯化合物,可以作为使电极结构稳定化的添加剂发挥作用。作为这样的添加剂的例子,可以举出碳酸亚乙烯酯、碳酸乙炔亚乙酯、甲基丙烯酸碳酸丙烯酯(メタクリル酸プロピレンカーボネート)和丙烯酸碳酸丙烯酯(アクリル酸プロピレンカーボネート)。作为具有不饱和键的环状碳酸酯化合物,特别优选的是使用碳酸亚乙烯酯(以下称为“VC”)。

[0019] 除了以上所述的物质以外,电解液还可以包含具有卤素的环状碳酸酯化合物(以下适当称为“卤化环状碳酸酯”)。具有卤素的环状碳酸酯化合物,也在电池的充放电过程中形成正极和负极的保护覆盖膜。特别是能够防止所述的二磺酸化合物或二磺酸酯化合物等包含硫的化合物对含有锂镍系复合氧化物的正极活性物质的攻击。作为具有卤素的环状碳酸酯化合物的例子,可以举出氟代碳酸乙炔酯、二氟代碳酸乙炔酯、三氟代碳酸乙炔酯、氯代碳酸乙炔酯、二氯代碳酸乙炔酯和三氯代碳酸乙炔酯。特别优选的是,使用作为卤化环状碳酸酯的氟代碳酸乙炔酯(以下称为“FEC”)。优选的是,在前面说明过的锂镍系复合氧化物的每单位表面积的、吸附在正极上的不饱和环状碳酸酯和卤化环状碳酸酯的质量的合计为 $0.2 \sim 3.5 \text{ g/m}^2$ 。在此,例如在复合氧化物具有颗粒形状的情况下,“锂镍系复合氧化物的表面积”是指所述锂镍系复合氧化物颗粒的表面积。即,在该情况下,所述复合氧化物的表面积是根据通过BET法等测量颗粒的比表面积的通常的方法能测量的复合氧化物的比表面积和所述锂镍系复合氧化物的重量,计算出的表面积。所述表面积的意思并不是指正极板的面积。通常,不饱和环状碳酸酯和卤化环状碳酸酯不仅被吸附在正极表面并形成保护膜,还会被吸附到正极活性物质内部亦即正极活性物质颗粒间以及正极活性物质结晶的空隙部中并形成覆盖膜。因此,在本实施方式中,规定了锂镍系复合氧化物的每单位表面积的、不饱和键环状碳酸酯和卤化环状碳酸酯的存在量。

[0020] 此外,优选的是,电解液还包含二磺酸化合物。二磺酸化合物是在一个分子内具有两个磺酸基的化合物。二磺酸化合物包括作为由磺酸基和金属离子形成的盐的二磺酸盐化合物、以及具有形成了酯键的磺酸基的二磺酸酯化合物。

[0021] 电解液中可以包含的二磺酸化合物,如以下的化学式1所述。

[0022] (化学式1)

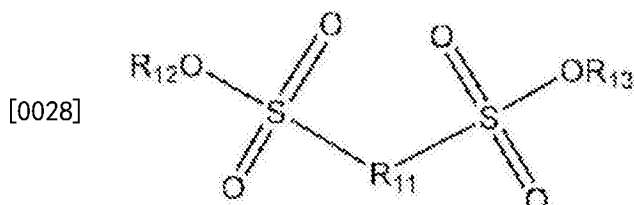


[0024] (在化学式1中, R_{11} 是亚烷基、亚芳基、或亚烷基和亚芳基的组合)。

[0025] 二磺酸化合物的磺酸基的一个或两个,可以与金属离子一起形成盐,也可以是阴离子的状态。作为二磺酸化合物的例子,可以举出甲烷二磺酸、1,2-乙烷二磺酸、1,3-丙烷二磺酸、1,4-丁烷二磺酸、苯二磺酸、萘二磺酸、联苯二磺酸、它们的盐(甲烷二磺酸锂和1,3-乙烷二磺酸锂等)、以及它们的阴离子(甲烷二磺酸阴离子和1,3-乙烷二磺酸阴离子等)。

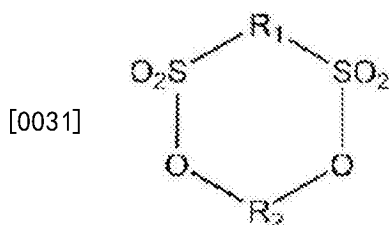
[0026] 可以在制作本实施方式的电池时向电解液中添加二磺酸化合物。或者,也可以在制作电池时向电解液中预先添加具有形成了酯键的磺酸基的二磺酸酯化合物。二磺酸酯化合物通过与在电池内部可以微量存在的水反应,在电解液中形成二磺酸化合物。在此,制作电池时可以向电解液中添加的二磺酸酯化合物是指:一个分子内具有一个或两个磺酸酯基的化合物。该化合物是二磺酸化合物的一种。二磺酸酯化合物包括用以下的化学式2表示的链状化合物。

[0027] (化学式2)



[0029] (在化学式2中,R₁₁是亚烷基、亚芳基、或亚烷基和亚芳基的组合。R₁₂是烷基或芳基。R₁₃是烷基或芳基)。或者,二磺酸酯化合物包括用以下的化学式3表示的环状化合物。

[0030] (化学式3)

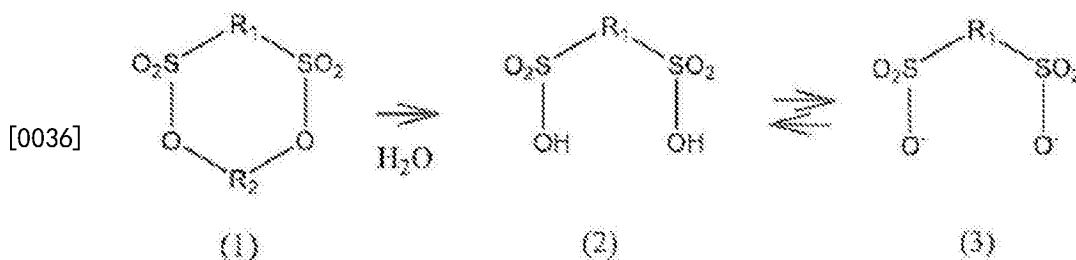


[0032] (在化学式3中R₁是亚烷基、亚芳基、或亚烷基和亚芳基的组合。R₂是亚烷基、亚芳基、或亚烷基和亚芳基的组合)。

[0033] 作为二磺酸酯化合物的例子,可以举出甲烷二磺酸、1,2-乙烷二磺酸、1,3-丙烷二磺酸、1,4-丁烷二磺酸、苯二磺酸、萘二磺酸和联苯二磺酸的烷基二酯和芳基二酯等链状二磺酸酯。此外,作为其它例子,可以举出甲烷二磺酸亚甲酯、甲烷二磺酸乙烯酯和甲烷二磺酸丙烯酯等环状二磺酸酯。特别优选的是,使用甲烷二磺酸亚甲酯(以下称为“MMDs”)。

[0034] 在制作电池时在电解液中添加了环状二磺酸酯化合物的情况下,此后,环状二磺酸酯化合物与在电池内部可以存在的水反应,生成二磺酸化合物。以下,说明所述二磺酸化合物生成的路线。如以下的化学式4所示,环状二磺酸酯化合物(1)与水反应,生成二磺酸化合物(2)。酸性的二磺酸化合物(2)吸附在包含含有锂镍系复合氧化物的正极活性物质的、碱性的正极的表面,形成正极覆盖膜(3)。由于在正极表面适度形成的覆盖膜能够抑制正极活性物质中的锰等元素的流出,所以是非常理想的。

[0035] (化学式4)



[0037] (在化学式4中,R₁是亚烷基、亚芳基、或亚烷基和亚芳基的组合。R₂是亚烷基、亚芳

基、或亚烷基和亚芳基的组合。)

[0038] 如果在正极表面上存在的、化学式4中的(3)的化合物的量过多,则所述化合物会攻击锂镍系复合氧化物自身。其结果,有可能引起正极内部电阻的增加和伴随与此的容量的降低。因此,优选的是,将前面说明过的锂镍系复合氧化物的每单位表面积的所述二磺酸化合物的质量,设定为少量(例如 $1.0\text{g}/\text{m}^2$ 以下)。

[0039] 优选的是,正极活性物质层所含的正极活性物质含有用通式 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ 表示、且具有层状结晶结构的锂镍锰钴复合氧化物。在此,通式中的 x 是满足 $1 \leq x \leq 1.2$ 的条件为数。 y 和 z 是满足 $y+z < 1$ 的关系的正数。 y 的值为 0.5 以下。另外,如果锰的比例变大,则单相的复合氧化物变得难以合成。因此,优选的是,满足 $1-y-z \leq 0.4$ 的关系。此外,如果钴的比例变大,则成本会变高,此外,容量也减小。因此,优选的是,满足 $z < y$ 和 $z < 1-y-z$ 的关系。为了得到高容量的电池,特别优选的是,满足 $y > 1-y-z$ 和 $y > z$ 的关系。

[0040] 此外,在正极活性物质层还包含锂锰系复合氧化物作为正极活性物质的情况下,优选的是锂锰系复合氧化物的每单位表面积的、吸附在正极上的所述不饱和环状碳酸酯和卤化环状碳酸酯的质量的合计为 $0.04 \sim 0.6\text{g}/\text{m}^2$ 。正极活性物质中存在的饱和环状碳酸酯和/或卤化环状碳酸酯,在特别是电解液含有所述的二磺酸化合物或者二磺酸酯化合物等包含硫的化合物的情况下,能够防止包含硫的化合物攻击含有锂镍系复合氧化物的正极活性物质。在此,优选的是,适当保持锂锰系复合氧化物的每单位表面积的、吸附在正极上的饱和环状碳酸酯和卤化环状碳酸酯的质量的合计。在此,“锂锰系复合氧化物的表面积”是指锂锰系复合氧化物颗粒的表面积。即,是根据通过BET法等测量颗粒的比表面积的通常方法能够测量的比表面积、以及所述锂锰系复合氧化物的重量计算出的表面积。所述表面积的意思不是指正极板的面积。通常,饱和环状碳酸酯和卤化环状碳酸酯不仅吸附在正极表面并形成覆盖膜,而且也被吸附到正极活性物质内部亦即正极活性物质颗粒间和正极活性物质结晶的空隙部中并形成覆盖膜。因此,在本实施方式中,规定了锂锰系复合氧化物的每单位表面积的、饱和环状碳酸酯和卤化环状碳酸酯的存在量。

[0041] 在另外的实施方式中,正极活性物质层可以包含只含有锂锰系复合氧化物的正极活性物质。在正极活性物质层包含仅含有锂锰系复合氧化物的正极活性物质的情况下,例如也可以使用具有锯齿形层状结构的锰酸锂(LiMnO_2)或者尖晶石型锰酸锂(LiMn_2O_4)。特别优选的是,单独使用尖晶石型锰酸锂(LiMn_2O_4)。如在前面所说明过的,利用正极活性物质上存在的、来自电解液的二磺酸化合物,可以抑制锰等元素从正极流出。此外,能够防止内部电阻的增加和容量的降低。因此,在使用了含有锂锰系复合氧化物的正极活性物质的情况下,特别优选的是,适当保持每单位表面积的、吸附在正极上的二磺酸化合物的质量。优选的是,锂锰系复合氧化物的每单位表面积的、吸附在所述正极上的所述二磺酸化合物的质量是 $0.04 \sim 0.6\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0042] 在准备电解液时,以相对于电解液整体的重量添加 15% 以下、优选添加 10% 以下、更优选添加 5% 以下的比例的方式向电解液添加添加剂,该向电解液添加的添加剂是从二磺酸化合物或二磺酸酯化合物等包含硫的化合物、具有不饱和键的环状碳酸酯化合物、具有卤素的环状碳酸酯化合物以及它们的混合物中选择出的物质。

[0043] 能够在全部实施方式中使用的负极,包括配置在负极集电体上的、包含负极活性物质的负极活性物质层。优选的是,负极具有将包含负极活性物质、粘合剂、根据情况添加

的导电助剂的混合物涂布或滚压到包括铜箔等金属箔的负极集电体上后经过干燥工序得到的负极活性物质层。在各实施方式中,优选的是,负极活性物质包含石墨颗粒和/或非晶质碳颗粒。如果使用包含石墨颗粒和非晶质碳颗粒的混合碳材料,则电池的再生性能得到提高。

[0044] 石墨是六方晶系六角板状晶体的碳材料。石墨有时也被称为黑铅等。优选的是,石墨具有颗粒的形状。此外,非晶质碳可以在局部具有类似石墨的结构。在此,非晶质碳的意思是指具有包含无规地形成网络的微晶体的结构的、作为整体是非晶质的碳材料。作为非晶质碳的例子,可以举出碳黑、焦炭、活性炭、碳纤维、硬碳、软碳和中孔碳。优选的是,非晶质碳具有颗粒的形状。

[0045] 作为根据情况用于负极活性物质层的导电助剂的例子,可以举出碳纳米纤维等碳纤维、乙炔黑和科琴黑等碳黑、活性炭、中孔碳、富勒烯类和碳纳米管等碳材料。此外,负极活性物质层也可以适当包含增稠剂、分散剂和稳定剂等用于电极形成的、通常所使用的添加剂。

[0046] 作为用于负极活性物质层的粘合剂的例子,可以举出聚偏氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)和聚氟乙烯(PVF)等氟树脂;聚苯胺类、聚噻吩类、聚乙炔类和聚吡咯类等导电性聚合物;丁苯橡胶(SBR)、聚丁橡胶(BR)、氯丁橡胶(CR)、异戊二烯橡胶(IR)和丁腈橡胶(NBR)等合成橡胶;以及羧甲基纤维素(CMC)、黄原胶、胍尔豆胶、果胶等多糖类。

[0047] 在全部实施方式中都能够使用的正极,包括在前面说明过的配置在正极集电体上的正极活性物质层,所述正极活性物质层包含正极活性物质。优选的是,正极具有通过将包含正极活性物质、粘合剂、根据情况添加的导电助剂的混合物涂布或滚压到包括铝箔等金属箔的正极集电体上后经过干燥工序得到的正极活性物质层。

[0048] 作为根据情况用于正极活性物质层的导电助剂的例子,可以举出碳纳米纤维等碳纤维、乙炔黑和科琴黑等碳黑、活性炭、石墨、中孔碳、富勒烯类、以及碳纳米管等碳材料。此外,正极活性物质层也可以适当使用增稠剂、分散剂和稳定剂等用于电极形成的、通常使用的添加剂。

[0049] 作为用于正极活性物质层的粘合剂的例子,可以举出聚偏氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)和聚氟乙烯(PVF)等氟树脂;聚苯胺类、聚噻吩类、聚乙炔类和聚吡咯类等导电性聚合物;丁苯橡胶(SBR)、聚丁橡胶(BR)、氯丁橡胶(CR)、异戊二烯橡胶(IR)和丁腈橡胶(NBR)等合成橡胶;以及羧甲基纤维素(CMC)、黄原胶、胍尔豆胶和果胶等多糖类。

[0050] 另外,在本实施方式中,优选的是,相对于正极活性物质中的锂镍系复合氧化物的重量的、水的含量,尽可能少。水的含量例如为400ppm以下。如前面所说明过的,正极活性物质中可以含有的水,能促进电解液中的添加剂的分解而在正极上形成覆盖膜。因此,水只要适量存在,就不会带来不利情况。可是,如果存在的水的量过多,则有时会促进从电解液添加剂产生气体。因此,优选的是,通过尽可能减少正极活性物质中所含的水,以使含水量成为适量的方式进行制备。在正极活性物质的使用过程和正极的制造过程中,不能完全防止因意外情况导致的水混入正极活性物质中。可是,只要水的含量相对于锂镍系复合氧化物的重量为400ppm的程度,就能够抑制气体产生促进效果。

[0051] 在全部实施方式中使用的隔膜,包括烯烃系树脂层。该烯烃系树脂层是包括通过使用了 α -烯烃的聚合或共聚合得到的聚烯烃的层。作为这种 α -烯烃的例子,可以举出乙烯、

丙烯、丁烯、戊烯和己烯。在实施方式中,优选的是,所述烯烃系树脂层是具有包含电池温度上升时堵塞的空孔的结构,亦即包含多孔质或者微多孔质的聚烯烃的层。通过使烯烃系树脂层具有这种结构,即使万一电池温度上升,隔膜也堵塞(关闭),可以切断离子流。从发挥关闭效果的观点出发,特别优选的是,使用多孔质的聚乙烯膜。隔膜根据情况可以具有耐热性微颗粒层。在该情况下,设置耐热性微颗粒层用于防止因电池发热而导致的电池功能停止的情况。所述耐热性微颗粒层包括具有150℃以上的耐热温度且不易引起电化学反应的稳定的耐热性的无机微颗粒。作为这种耐热性的无机微颗粒的例子,可以举出二氧化硅、氧化铝(α -氧化铝、 β -氧化铝和 θ -氧化铝)、氧化铁、氧化钛、钛酸钡和氧化锆等无机氧化物;以及勃姆石、沸石、磷灰石、高岭土、尖晶石、云母和莫来石等矿物。这样,具有耐热性树脂层的隔膜,一般被称为“陶瓷隔膜”。

[0052] 在此,参照附图说明实施方式的锂离子二次电池的构成例子。图1表示了锂离子二次电池的剖视图的一个例子。作为主要的构成要素,锂离子二次电池10包括:负极集电体11、负极活性物质层13、隔膜17、正极集电体12和正极活性物质层15。在图1中,在负极集电体11的双面设有负极活性物质层13。在正极集电体12的双面设有正极活性物质层15。但是,也可以仅在各集电体的单面上形成活性物质层。负极集电体11、正极集电体12、负极活性物质层13、正极活性物质层15和隔膜17为一个电池的构成单位亦即发电元件(图中的单电池19)。多个这种单电池19通过隔膜17层叠。从各负极集电体11延伸的延伸部,统一与负极引线25连接。从各正极集电体12延伸的延伸部,统一与正极引线27连接。另外,作为正极引线优选使用铝板,作为负极引线优选使用铜板。正极引线和负极引线可以根据情况具有由其它金属(例如镍、锡、焊锡)或高分子材料形成的局部覆盖层。正极引线和负极引线分别与正极和负极焊接。包括多个层叠的单电池的电池,以焊接的负极引线25和正极引线27引出到外部的的方式被封装体29封装。在封装体29的内部,注入有电解液31。封装体29具有通过将两个重叠的层叠体的周缘部热熔接得到的形状。

[0053] 本实施方式的锂离子二次电池的容量,优选的是5Ah以上70Ah以下,更优选的是30Ah以上60Ah以下。具有这种范围的容量的锂离子电池,特别适于用作车辆装载用电池或者固定放置型电池。这样的电池被要求具有高容量保持率。因此,本实施方式的电池特别适于所述的用途。

[0054] [实施例]

[0055] <负极的制作:实施例和比较例>

[0056] 作为负极活性物质,使用了具有 $3.4\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积的石墨粉末。把所述石墨粉末、作为导电助剂的具有 $62\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积的碳黑粉末(以下称为“CB”)、作为粘合剂树脂的羧甲基纤维素(以下称为“CMC”)以及苯乙烯-丁二烯共聚物乳胶(以下称为“SBR”)以固体成分质量比CB:CMC:SBR=0.3:1.0:2.0的比例进行了混合。将得到的混合物添加到离子交换水中后,与离子交换水一起被进一步搅拌。由此,制备出包含均匀分散在了水中的所述材料的浆料。把得到的浆料涂布在成为负极集电体的厚度 $10\mu\text{m}$ 的铜箔上。接着,通过在 125°C 将电极加热10分钟,使水蒸发。由此,形成了负极活性物质层。进而,通过对负极活性物质层进行冲压,制作出具有涂布在负极集电体的单面上的负极活性物质层的负极。

[0057] <正极的制作:实施例和比较例>

[0058] 以使烧成后的LiOH量与 Li_2CO_3 量的合计成为1.0重量%以下的方式,按规定的摩尔

比对碳酸锂 (Li_2CO_3)、氢氧化镍 ($\text{Ni}(\text{OH})_2$)、氢氧化钴 ($\text{Co}(\text{OH})_2$) 和氢氧化锰 ($\text{Mn}(\text{OH})_2$) 进行了混合。把得到的混合物在干燥气氛下在 750°C 下进行了 20 小时的烧成。通过将所述锂镍系复合氧化物粉碎,得到了平均粒径 $9\mu\text{m}$ 的锂镍系复合氧化物 (镍钴锰酸锂 (NCM523, 即, 镍:钴:锰 = 5:2:3, 锂/除了锂以外的金属比 = 1.04, BET 比表面积为 $22\text{m}^2/\text{g}$))。把所述锂镍系复合氧化物 (CO); 作为导电助剂的具有 $62\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积的 CB 和具有 $22\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积的石墨粉末 (GR); 以及作为粘合剂树脂的聚偏氟乙烯 (PVDF), 以固体成分质量比 CO:CB:GR:PVDF 成为 93:3:1:3 的比例的方式, 添加到作为溶剂的 N-甲基吡咯烷酮 (以下称为“NMP”) 中。此外, 相对于从所述混合物除去了 NMP 后的固体成分 100 质量份, 向所述混合物中添加了 0.03 质量份的作为有机系水分捕捉剂的草酸酐 (分子量 90)。通过对包含所述草酸酐的混合物实施 30 分钟行星方式的分散混合, 由此制备出包含均匀分散了的所述材料的浆料。把得到的浆料涂布到作为正极集电体的厚度 $20\mu\text{m}$ 的铝箔上。接着, 通过在 125°C 下对电极加热 10 分钟, 使 NMP 蒸发了。由此, 形成了正极活性物质层。进而, 通过对正极活性物质层进行冲压, 制作出具有涂布在正极集电体的单面上的正极活性物质层的正极。

[0059] 另外, 制备了另外的正极活性物质。将对上面得到的锂镍系复合氧化物和锂锰系氧化物 (LiMn_2O_4) 以 70:30 (按重量比计) 混合得到的混合氧化物 (MO); 作为导电助剂的具有 $62\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积的 CB 和具有 $22\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积的石墨粉末 (GR); 以及作为粘合剂树脂的聚偏氟乙烯 (PVDF), 以按固体成分质量比计 MO:CB:GR:PVDF 成为 93:3:1:3 的比例的方式, 添加到作为溶剂的 NMP 中。进而, 相对于从所述混合物除去了 NMP 后的固体成分 100 质量份, 向所述混合物中添加了 0.03 质量份作为有机系水分捕捉剂的草酸酐 (分子量 90)。通过对包含所述草酸酐的混合物实施 30 分钟行星方式的分散混合, 制备出包含均匀分散了的所述材料的浆料。把得到的浆料涂布到作为正极集电体的厚度 $20\mu\text{m}$ 的铝箔上。接着, 通过在 125°C 下对电极进行 10 分钟的加热, 使 NMP 蒸发了。由此, 形成了正极活性物质层。进而, 通过对正极活性物质层进行冲压, 制作出具有涂布在正极集电体的单面上的正极活性物质层的正极。

[0060] <隔膜>

[0061] 使用了包含耐热微颗粒层和由聚丙烯构成的厚度 $25\mu\text{m}$ 的烯烃系树脂层的陶瓷隔膜, 所述耐热微颗粒层使用了作为耐热微颗粒的氧化铝。

[0062] <电解液>

[0063] 为了制备非水电解液, 将碳酸乙烯酯 (以下称为“EC”)、碳酸二乙酯 (以下称为“DEC”) 和碳酸甲乙酯 (以下称为“EMC”) 以 EC:DEC:EMC = 30:60:10 (体积比) 的比例混合。把作为电解质盐的六氟磷酸锂 (LiPF_6) 以浓度成为 0.9mol/L 的方式溶解在得到的非水溶剂中。使用了通过在得到的电解质溶液中溶解作为添加剂的甲烷二磺酸亚甲酯 (MMDS)、氟代碳酸乙烯酯 (FEC) 和碳酸亚乙烯酯 (VC) 中的至少一种而得到的电解液。以在电池的初始充放电之后正极上的 VC 的残存量成为表 1 所示的值的方式, 分别调整了 MMDS、FEC 和 VC 的添加量。

[0064] <锂离子二次电池的组装>

[0065] 从如上所述地制作出的各负极和正极分别切出规定尺寸的矩形。其中, 将铝制的正极引线端子超声波焊接到用于连接端子的未涂布部上。

[0066] 同样地, 把具有与正极引线端子相同尺寸的、镍制的负极引线端子, 超声波焊接到

负极板的未涂布部上。通过以使两活性物质层隔着隔膜重叠的方式在聚丙烯多孔质隔膜的两面上分别配置所述的负极板和正极板,得到了电极板层叠体。通过利用热熔接将两个铝复合膜的除了一个长边以外的三边粘合,制作出袋状的复合封装体。将所述电极层叠体插入复合封装体。使复合封装体中注入的电解液真空浸渍到电极层叠体中。此后,在减压下通过热熔接密封开口部。由此,组装成了层叠型锂离子电池。通过使用所述层叠型锂离子电池进行了数次高温老化,完成了层叠型锂离子电池的组装。

[0067] <初始充放电>

[0068] 使如上所述组装完成的锂离子二次电池的剩余容量(以下称为“SOC”)从0%到成为100%为止,在气氛温度55℃、1C电流和上限电压4.15V的条件下,进行了恒流恒压充电。接着,到SOC成为0%为止,以1C电流进行了恒流放电。由此,得到了本发明的实施方式的锂离子二次电池。

[0069] <吸附在正极上的二磺酸化合物(MMDS)的质量的测量>

[0070] 将进行了初始充放电后的锂离子二次电池分解。通过核磁共振法(NMR)测量了吸附在正极上的二磺酸化合物的量。锂镍系复合氧化物的每单位表面积的、吸附在正极上的MMDS的质量;以及锂锰系复合氧化物的每单位表面积的、吸附在正极上的MMDS的质量,如表1所示。

[0071] <吸附在正极上的、不饱和环状碳酸酯(VC)和卤化环状碳酸酯(FEC)的质量的测量>

[0072] 把进行了初始充放电后的锂离子二次电池分解。利用核磁共振法(NMR)测量了吸附在正极上的不饱和键环状碳酸酯和卤化环状碳酸酯的质量。锂镍系复合氧化物的每单位表面积的、吸附在正极上的VC的质量和FEC的质量的合计;以及锂锰系复合氧化物的每单位表面积的、吸附在正极上的VC的质量和FEC的质量的合计,如表1所示。

[0073] <复合氧化物的比表面积的测量>

[0074] 通过利用BET法的N₂气体吸附法,测量了正极活性物质所含有的复合氧化物的比表面积。

[0075] <正极锂镍系复合氧化物的表面积的计算>

[0076] 用以下的计算式计算了正极锂镍系复合氧化物的表面积。

[0077] 正极锂镍系复合氧化物的表面积(m²) = 正极活性物质锂镍系复合氧化物的比表面积(m²/g) × 正极电极的锂镍系复合氧化物的重量(g)

[0078] <正极锂锰系复合氧化物的表面积的计算>

[0079] 用以下的计算是计算了正极锂锰系复合氧化物的表面积。

[0080] 正极锂锰系复合氧化物的表面积(m²) = 正极活性物质锂锰系复合氧化物的比表面积(m²/g) × 正极电极的锂锰系复合氧化物的重量(g)

[0081] <水分量的测量>

[0082] 利用卡尔·费歇尔法测量了正极活性物质中所含的水分量。

[0083] <循环特性试验>

[0084] 对通过所述的方法得到的锂离子二次电池,在温度45℃的环境下,反复进行了充放电。即,反复进行了500次的充放电循环,一个充放电循环包括1C电流和上限电压4.15V下的恒流恒压充电以及接着该充电进行的1C电流和下限终止电压2.5V下的恒流放电。循环试

验后,通过下述方法测量了电池的直流电阻值。

[0085] <保存试验>

[0086] 将通过所述的方法得到的锂离子二次电池,在温度45℃的环境下保存了两星期。保存后,通过下述方法测量了电池的直流电阻值。

[0087] <电池的电阻>

[0088] 准备了具有50%的剩余容量(SOC)的电池。在25℃下进行了10秒钟的10A的恒流放电。通过测量放电结束时的电压,求出了电池的直流电阻值(DCR)。按照JISZ8807的“固体的密度和比重的测量法—液体中称量法的密度和比重的测量方法”测量了电池的体积。

[0089] 表1

[0090]

	锂镍系复合氧化物的每单位表面积的 添加剂的吸附量 (g/m ²)				锂锰系复合氧化物的每单位表面积的 添加剂的吸附量 (g/m ²)				相对于锂镍系复合氧化物表 面积的添加剂的添加量 (g/m ²)			保存试验后 的电池电阻 (mΩ)	循环充放电 后的电池 电阻 (mΩ)
	MMDS	VC	FEC	VC+FEC	MMDS	VC	FEC	VC+FEC	MMDS	VC	FEC		
实施例1	0.01	1.00	0.51	1.51	0.04	3.80	1.84	5.44	0.80	1.50	1.00	1.383	1.518
实施例2	0.03	0.14	0.19	0.33	0.11	0.56	0.75	1.31	1.12	0.37	0.47	1.341	—
实施例3	0.02	0.10	0.10	0.21	0.07	0.41	0.41	0.82	1.31	0.37	0.47	1.355	1.429
实施例4	0.02	0.30	0.14	0.44	0.07	1.19	0.58	1.76	1.12	0.66	0.47	1.352	—
实施例5	0.01	0.96	0.13	0.38	0.04	1.05	0.82	1.57	0.94	0.66	0.47	1.355	1.513
实施例6	0.75	1.74	1.46	3.21	0.28	0.66	0.55	1.21	4.36	2.18	1.87	1.318	1.539
实施例7	0.78	0.89	1.12	2.11	0.51	0.65	0.73	1.39	4.35	1.58	1.55	1.356	1.562
实施例8	0.00	0.60	0.00	0.60	0.04	2.39	0.00	2.39	0.75	1.40	0.00	1.376	1.550
实施例9	0.00	0.00	0.35	0.35	0.04	0.00	1.38	1.38	0.75	0.00	0.94	1.377	1.375
比较例1	1.91	0.00	0.00	0.00	0.61	0.00	0.00	0.00	10.31	0.00	0.00	1.490	1.713
比较例2	0.82	0.00	0.00	0.00	0.22	0.00	0.00	0.00	6.54	0.00	0.00	1.459	1.609
比较例3	0.29	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.82	0.00	0.00	1.346	2.076
比较例4	0.08	0.08	0.05	0.13	0.03	0.34	0.26	0.60	0.21	0.29	0.22	1.476	2.265
比较例5	1.28	1.84	1.56	3.31	0.68	0.95	0.78	1.72	7.25	2.42	2.07	1.557	2.155
比较例6	1.70	3.08	1.70	3.73	0.83	1.01	0.83	1.84	7.43	2.47	2.12	1.627	3.078

[0091] 将正极活性物质所含有的锂镍系复合氧化物的每单位表面积的各种电解液添加剂的存在量与、保存试验后的电池的直流电阻值及循环充放电后的电池的直流电阻值的相关分别进行了图形化(图2、图3)。如表1所示,通过调整在电解液中添加的添加剂的量,可以改变正极活性物质所含有的复合氧化物的每单位表面积的、各添加剂吸附到正极上的吸附量。此外,按照图2和图3可知,通过把锂镍系复合氧化物及锂锰系复合氧化物的每单位表面积的、碳酸酯化合物的质量或者二磺酸化合物的质量调整到适当的值,能够抑制电池的直流电阻的上升。从图2和图3可知,电解液添加剂在正极活性物质上形成覆盖膜的程度,过大过小都不好。即,结论是,覆盖膜形成量存在适当的范围。通过把电解液添加剂在正极活性物质上形成覆盖膜的程度控制在合适的范围内,能够抑制保存后或者循环充放电后的电池的电阻的上升。即,能够得到具有高循环特性以及长期的保存寿命的锂离子二次电池。

[0092] 以上,说明了本发明的实施例。可是,所述实施例只是本发明的实施方式的一个例子。所述实施例并不是将本发明的技术范围限于特定的实施方式或者具体的结构。

[0093] 此外,本发明的实施方式的锂离子二次电池,可以是以下的第一锂离子二次电池~第九锂离子二次电池。

[0094] 所述第一锂离子二次电池,其在封装体内部包括发电元件,所述发电元件包括:正极,在正极集电体上配置有正极活性物质层;负极,在负极集电体上配置有负极活性物质层;隔膜;以及电解液,其中,所述正极活性物质层包含锂镍系复合氧化物作为正极活性物

质,所述电解液含有不饱和环状碳酸酯和/或卤化环状碳酸酯作为添加剂,相对于所述锂镍系复合氧化物的表面积的、所述不饱和环状碳酸酯化合物和所述卤化环状碳酸酯化合物的质量的合计为 $0.2\sim 3.5\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0095] 所述第二锂离子二次电池,其是所述第一锂离子二次电池,其中,所述正极活性物质层还包含锂锰系复合氧化物作为正极活性物质,所述电解液含有不饱和环状碳酸酯和/或卤化环状碳酸酯作为添加剂,所述锂锰系复合氧化物的单位面积上存在的、所述不饱和环状碳酸酯和卤化环状碳酸酯的质量的合计为 $0.8\sim 5.5\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0096] 所述第三锂离子二次电池,其是所述第一锂离子二次电池或第二锂离子二次电池,其中,所述正极活性物质层还包含锂锰系复合氧化物作为正极活性物质,所述电解液还含有二磺酸化合物,相对于所述锂锰系复合氧化物的表面积的、所述二磺酸化合物的量为 $0.04\sim 0.6\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0097] 所述第四锂离子二次电池,其是所述第一锂离子二次电池~第三锂离子二次电池中的任意一种锂离子二次电池,其中,所述锂镍系复合氧化物包含用通式 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Me}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ 表示的、具有层状结晶结构的锂镍钴复合氧化物作为正极活性物质。另外,Me包括Al、Mn、Na、Fe、Cr、Cu、Zn、Ca、K、Mg和Pb中的至少1种以上的金属。

[0098] 所述第五锂离子二次电池,其是所述第一锂离子二次电池~第三锂离子二次电池中的任意一种锂离子二次电池,其中,所述锂镍系复合氧化物包含用通式 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Me}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ 表示的、具有层状结晶结构的锂镍钴锰复合氧化物作为正极活性物质。

[0099] 所述第六锂离子二次电池,其是所述第二锂离子二次电池~第五锂离子二次电池中的任意一种锂离子二次电池,其中,所述锂锰系复合氧化物为 LiMn_2O_4 。

[0100] 所述第七锂离子二次电池,其是所述第一锂离子二次电池~第六锂离子二次电池中的任意一种锂离子二次电池,其中,所述负极活性物质层包含碳系负极材料作为负极活性物质。

[0101] 所述第八锂离子二次电池,其是所述第一锂离子二次电池~第七锂离子二次电池中的任意一种锂离子二次电池,其中,所述不饱和环状碳酸酯为碳酸亚乙烯酯,所述卤化环状碳酸酯为氟代碳酸乙烯酯。

[0102] 所述第九锂离子二次电池,其是所述第一锂离子二次电池~第八锂离子二次电池中的任意一种锂离子二次电池,其中,所述锂离子二次电池的容量为5Ah以上70Ah以下。

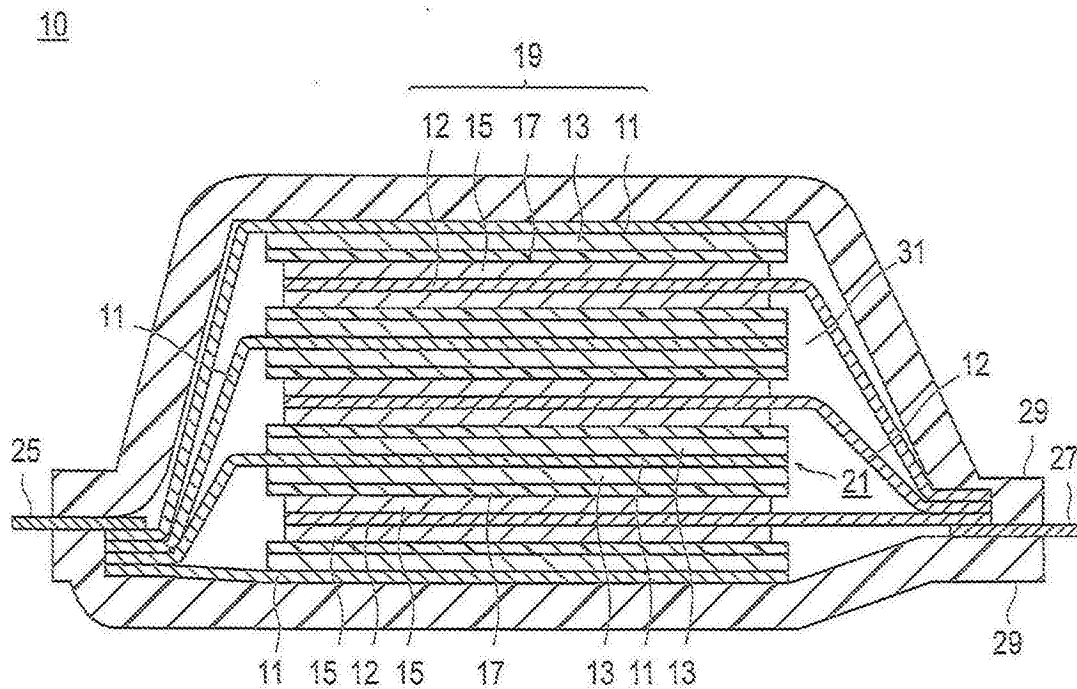


图1

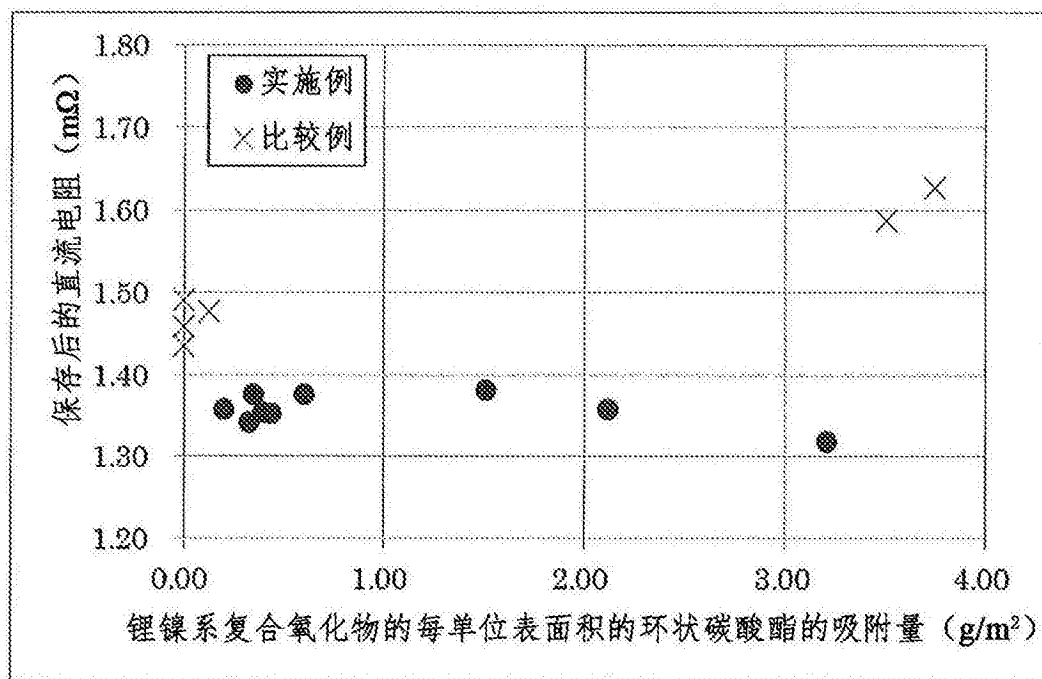


图2

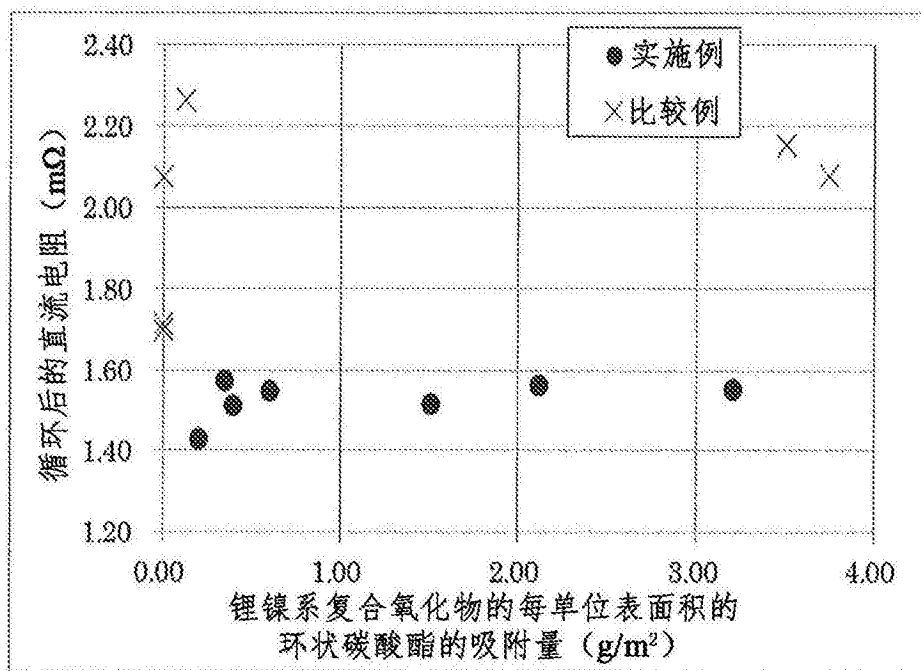


图3