



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107112581 A

(43)申请公布日 2017.08.29

(21)申请号 201580062095.2

(22)申请日 2015.10.19

(30)优先权数据

2014-233341 2014.11.18 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.05.16

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2015/079426 2015.10.19

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/080128 JA 2016.05.26

(71)申请人 国立研究开发法人产业技术综合研究所

地址 日本东京都

申请人 株式会社村田制作所

(72)发明人 山野晃裕 境哲男 柳田昌宏
森下正典 樋口昌史

(74)专利代理机构 北京信慧永光知识产权代理有限公司 11290

代理人 王玉玲 李雪春

(51)Int.Cl.

H01M 10/052(2006.01)

H01M 4/131(2006.01)

H01M 4/133(2006.01)

H01M 4/134(2006.01)

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/48(2006.01)

H01M 4/505(2006.01)

H01M 4/525(2006.01)

H01M 4/587(2006.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0566(2006.01)

H01M 10/0568(2006.01)

H01M 10/0569(2006.01)

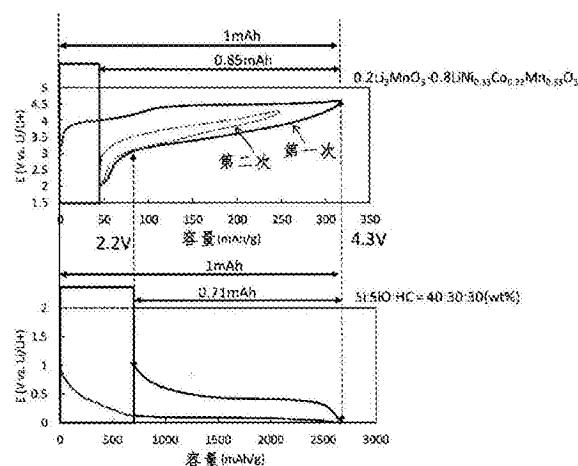
权利要求书1页 说明书8页 附图3页

(54)发明名称

锂离子电池

(57)摘要

本发明提供制造工艺简单、具有耐热性且具有高能量密度的锂离子电池,其特征在于,能吸藏释出电池锂离子且初期充放电中具有不可逆容量的正极和负极之间具备隔膜,所述隔膜中的空隙部分充满包含锂离子的非水电解液,所述正极含有的正极活性物质,在将金属Li作为对电极充放电时的初次充放电效率为80%~90%,所述负极含有的负极活性物质含有硅化合物和碳材料的混合材料,所述负极处于未掺杂初期充放电中不可逆容量部分的锂的状态,在所述正极和所述负极的初期充电电容量中,所述负极相对于所述正极的容量比在0.95以上1以下,所述正极含有的正极粘合剂为水系粘合剂,所述负极含有的负极粘合剂为聚酰亚胺,所述非水电解液含有二草酸硼酸锂。



1. 一种锂离子电池,具备正极、负极、非水电解液和隔膜,所述锂离子电池的特征在于,所述正极含有的正极活性物质,在将金属Li作为对电极进行充放电时的初次充放电效率为80%~90%,所述负极含有的负极活性物质含有由硅化合物和碳材料的混合材料,所述负极处于未掺杂初期充放电中的不可逆容量部分的锂的状态,且在所述正极和所述负极的初期充电电容量中,所述负极相对于所述正极的容量比在0.95以上1以下。

2. 根据权利要求1所述的锂离子电池,其特征在于,所述负极活性物质是纯硅Si和一氧化硅SiO和硬碳HC的复合体。

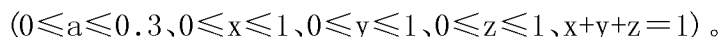
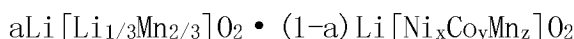
3. 根据权利要求1所述的锂离子电池,其特征在于,所述负极活性物质在将金属Li作为对电极充放电时的初次充放电效率为70%以上。

4. 根据权利要求1所述的锂离子电池,其特征在于,当把Si和SiO及HC的质量比的合计设为100质量%时,所述负极活性物质含有所述Si 10%~80%、所述SiO 0%~45%、所述HC 0%~80%。

5. 根据权利要求1所述的锂离子电池,其特征在于,所述负极含有聚酰亚胺树脂。

6. 根据权利要求1所述的锂离子电池,其特征在于,所述正极活性物质由下述化学式1表示:

[化学式1]



7. 根据权利要求1所述的锂离子电池,其特征在于,所述正极含有从由羧甲基纤维素CMC、聚丙烯酸钠、藻酸钠粘合剂组成的组中选择的至少一种以上。

8. 根据权利要求1所述的锂离子电池,其特征在于,所述非水电解液具备溶剂和支持电解质,所述溶剂至少含有 γ -丁内酯GBL,所述支持电解质至少含有二草酸硼酸锂LiBOB。

锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及无预掺杂的高耐热性锂离子电池。

背景技术

[0002] 近年,由于石油替代和环境低负荷的要求,汽车产业中电动汽车(EV)和混合动力汽车(HEV)的开发取得大幅进展。电机驱动用电源中主要导入了锂离子二次电池,为进一步扩大EV和HEV的市场,关于电池的高能量密度化的研究在盛行。

[0003] 在锂离子二次电池中,使用作为正极活性物质的钴酸锂(LiCoO_2)、作为负极活性物质的碳材料、作为电解质的将锂离子溶解在碳酸丙烯酯等有机溶剂中的非水电解液。上述材料作为通过充放电可逆性吸藏和释出锂离子的电极活性物质而发挥功能,通过非水电解液或者固体电解质构成电化学性连接的所谓摇椅型的二次电池。

[0004] 作为正极活性物质的 LiCoO_2 的容量,依赖锂离子的可逆性嵌脱量。即从正极活性物质增加Li脱嵌量时,容量增加。可是,从正极活性物质的Li脱嵌量增加后,正极结晶结构破坏,循环特性降低。因此,将Co的一部分置换为Li、Ni、Mn的锂-钴-镍-锰氧化物的研究大幅进展。

[0005] 另一方面,作为负极活性物质采用的碳质材料,尽管初次充放电效率(放电容量相对于初次的充电容量的比率)优异,但是因每个碳原子仅能吸藏和释出0.17个锂,所以存在难以高能量密度化的问题。具体而言,即使实现了化学计量的锂吸藏容量,硬碳的电池容量也存在约372mAh/g的界限。

[0006] 最近,作为具有超过由碳质材料构成的负极活性物质的、高容量密度的材料,提出了含有Si、Sn的负极活性物质。含有Si、SiO的负极活性物质,具有电池容量比碳质材料大的优点。

[0007] Si负极活性物质因初次充放电效率和碳质材料同等,所以能实现电池的高能量密度化。另一方面,SiO负极活性物质存在相对于初次的充电容量的放电容量(初次充放电效率)低的问题。即,在将含有SiO的材料用作负极活性物质的锂离子二次电池中,在首次的充电中从正极脱掺杂的锂向负极掺杂时,会产生其一部分滞留在负极上,在后续放电中不返回正极的情况。

[0008] 这种放电后还残留在负极中而随后无法参与充放电反应的锂容量(不可逆容量),使电池最初持有的放电容量(电池容量)降低,这样填充过的正极的容量利用率降低,导致电池的能量密度降低。这种大幅不可逆容量,在要求高容量的车辆用途的实用化中成为较大的开发问题,抑制不可逆容量的尝试在盛行。

[0009] 作为填补相当于这种不可逆容量的锂的技术,提出了预先将规定量的锂粉末、锂箔粘贴在硅负极的表面的方法(参照专利文献1)。按照所述公开,通过使负极预备吸藏(预掺杂)与初次充放电容量差相当的量的锂,使电池容量增加,进而改善循环特性的降低。

[0010] 此外,Si、SiO负极活性物质中,由于Li吸藏释出量多,所以存在伴随充放电的晶格的体积变化剧烈、电极劣化而使循环性能恶化的问题。这种大幅的体积变化,在要求长寿命

的车辆用途的实用化中成为较大的开发问题,缓和体积变化的尝试在盛行。

[0011] 专利文献1所述的电池,由于向负极预掺杂与不可逆容量相当的锂,所以可以在维持高能量密度的同时,提高循环特性。可是,预掺杂过锂的负极,由于会和少许水分过剩反应而需要充分考虑安全性,因此存在这种电极必须在低湿度环境下处理而电极制造工艺变得复杂的问题。

[0012] 专利文献2记述了一种锂离子二次电池,其采用具有不可逆容量的锂过渡金属复合氧化物作为正极活性物质,采用硅系材料作为负极活性物质。可是,专利文献2所述的电池,不包含相对正极实际容量的负极实际容量在95%以上的情况,此外,负极活性物质未考虑利用Si和SiO和HC的复合化来调整初次充放电效率。

[0013] 此外,就以往的锂离子二次电池而言,由于在-10℃的环境下进行充电时,锂树枝状晶体在负极上成长的可能性较大,在45℃以上的环境下聚偏氟乙烯(PVdF)粘合剂溶胀,因此电极劣化而得不到足够的循环寿命特性。

[0014] 此外,以往的锂离子二次电池用电解液主要采用六氟磷酸锂(LiPF₆)作为支持电解质,溶剂主要采用碳酸乙烯酯(EC)和碳酸甲乙酯(EMC)。这是由于Li离子导电率高、粘度低,对聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)等聚烯烃系材料的微多孔质隔膜的润湿性相对较高等。可是,已公知LiPF₆针对热量和水分非常不稳定,EMC的热稳定性低。因此,加热电解液时,LiPF₆和溶剂产生反应。此外,LiPF₆容易和水分发生水解反应,生成氢氟酸(HF)。所述HF对电池中的所有物质显示腐蚀性,被指责为电池劣化的原因。

[0015] 电池如果仅替代一个材料、例如活性物质,则不能发挥良好的电池特性。通过现有材料的组合,会发挥预想不到的性能。因此,在电池的评价中,例如即使是现有物质,也需要作为电池加以评价并从结果证明其有用性。换句话说,即使物质自身为现有物质,只要至今未曾作为电池加以评价,则在电池材料系统中即为未知物质。而且电池如果不作为系统进行动作则没有意义,因此不仅是需要充分考虑与活性物质、粘合剂、电解液等的兼容性,电极、电池结构也很重要。

[0016] 现有技术文献

[0017] 专利文献1:日本专利公开公报特开2011-54324号

[0018] 专利文献2:日本专利公开公报特开2011-228052号。

发明内容

[0019] 本发明鉴于上述现有技术的问题而完成,主要目的是提供制造工艺简单且具有高能量密度和耐热性的锂离子电池。

[0020] 本发明人等进行了各种探讨,结果发现只要是下述蓄电设备就能解决上述问题,从而形成本发明的方案,在所述蓄电设备中包括:为调整初期不可逆容量而将Si和SiO和HC复合化得到的负极材料、将金属Li作为对电极进行充放电时的初次充放电效率为80%~90%的正极活性物质和电解液;电解液支持电解质中包含六氟磷酸锂(LiPF₆)和二草酸硼酸锂(LiBOB),电解液溶剂中包含碳酸乙烯酯(EC)和γ-丁内酯(GBL)。

[0021] 本发明的锂离子电池,其特征在于,在能吸藏释出锂离子且初期充放电中具有不可逆容量的正极和负极之间具备隔膜,所述隔膜中的空隙部分充满包含锂离子的非水电解液,其中,所述正极含有的正极活性物质,在将金属Li作为对电极使其充放电时的初次充放

电效率为80%~90%，所述负极含有的负极活性物质从硅化合物中选择，所述负极处于未掺杂初期充放电中不可逆容量部分的锂的状态，且在所述正极和所述负极的初期充电容量中，所述负极相对于所述正极的容量比在0.95以上1以下。

[0022] 按照本发明的锂离子电池，通过采用具有上述高容量的负极活性物质、以及将金属Li作为对电极进行充放电时的初次充放电效率为80%~90%的正极活性物质，能够用正极活性物质的不可逆容量补偿负极活性物质的不可逆容量，这样就可以采用以往的即使容量较大但不可逆容量也较大而难以使用的负极材料。此外，通过采用热稳定性高的粘合剂和电解液，提高了电池的耐热性。因此，可以形成具有高能量密度和耐热性且循环特性优异的蓄电设备。

[0023] 此外，由于负极活性物质将Si和SiO和HC复合化，因此可以调整初期不可逆容量。这样，改善了负极材料的初期充放电效率，可以得到具有高能量密度的锂离子电池。此外，所述负极活性物质优选将金属Li作为对电极进行充放电时的初次充放电效率在70%以上。

[0024] 本发明的锂离子电池，优选所述正极活性物质由下述化学式1表示的物质形成。

[0025] [化学式1]

[0026] $a\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2(1-a)\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$

[0027] ($0 \leq a \leq 0.3, 0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 1, x+y+z=1$)

[0028] 此外，优选所述正极的初次充放电效率在80%以上90%以下。

[0029] 本发明的锂离子电池优选正极含有CMC、聚丙烯酸钠、藻酸钠粘合剂。这样，成为能抑制高温下的粘合剂的溶胀的正极，可以得到耐热性优异的蓄电设备。

[0030] 本发明的锂离子电池，优选负极活性物质在将Si和SiO和HC的质量比的合计设为100质量%时，含有Si 10%~80%、SiO 0%~45%、硬碳0%~80%。这样，改善了负极材料的初期充放电效率，成为具有高能量密度的蓄电设备。

[0031] 本发明的锂离子电池优选负极含有聚酰亚胺树脂。这样，成为能抑制高温下的粘合剂的溶胀的负极，可以得到耐热性优异的蓄电设备。

[0032] 按照本发明的锂离子电池，优选电解液支持电解质至少含有二草酸硼酸锂(LiBOB)，此外，优选电解液溶剂至少含有γ-丁内酯(GBL)。这样，即便在高温下电解液也稳定，可以得到耐热性优异的蓄电设备。

[0033] 按照本发明，可以提供制造工艺简单且具有高能量密度和耐热性的锂离子电池。

附图说明

[0034] 图1是表示与本发明涉及的锂离子电池的实施例1有关的正极和负极的可逆容量以及不可逆容量的图。

[0035] 图2是表示与本发明涉及的锂离子电池的实施例2有关的正极和负极的可逆容量以及不可逆容量的图。

[0036] 图3是表示与本发明涉及的锂离子电池的比较例1有关的正极和负极的可逆容量以及不可逆容量的图。

[0037] 图4是表示实施例1、实施例2、比较例1、比较例2和比较例3的各纽扣电池的循环特性的图表。

具体实施方式

[0038] 以下,说明本发明的实施方式涉及的锂离子电池。本发明涉及的锂离子电池,在能吸藏释出锂离子且初期充放电中具有不可逆容量的正极和负极之间具备隔膜、所述隔膜中的空隙部分充满包含锂离子的非水电解液的结构蓄电设备中,所述正极含有的正极活性物质,在将金属Li作为对电极进行充放电时的初次充放电效率为80%~90%。此外,负极含有的负极活性物质是硅化合物和HC的混合材料,所述负极处于未掺杂初期充放电中不可逆容量部分的锂的状态。正极和负极的初期充电电容量的关系为负极相对于正极的容量比在0.95以上1以下。

[0039] 本发明中采用的负极活性物质是将Si和SiO和HC复合化的材料。由于所述复合化材料的初次充放电效率高且容量非常高,所以能使本发明的锂离子电池达到高容量。

[0040] Si、SiO负极活性物质因为在充放电时起因于锂离子的吸藏和释出反应的体积变化明显较大,所以重复充放电时因负极材料结构劣化而电极中变得容易发生龟裂。结果,出现重复充放电后放电容量(循环特性)降低的问题。在本发明中,通过负极含有HC,可以缓解Si、SiO负极活性物质在充放电时的体积膨胀。这样,能够防止负极材料结构劣化而使电极中产生龟裂,可以抑制重复充放电后的放电容量(循环特性)降低。

[0041] 当把Si和SiO和HC的质量比的合计设为100质量%时,优选负极活性物质含有Si 10%~80%、SiO 0%~45%、HC 0%~80%,更优选含有Si 40%~80%、SiO 0%~10%、HC 10%~60%。

[0042] 此外,以往的作为负极粘合剂的PVdF,由于在45℃以上的环境下与电解液反应并溶胀,所以电极劣化而会出现得不到足够的循环寿命特性的问题。在本发明中,通过负极中含有聚酰亚胺树脂,能够抑制粘合剂的溶胀。这样,能够防止在高温下负极材料结构劣化后产生龟裂,可以抑制重复充放电后放电容量(循环特性)的降低。

[0043] 在本发明中采用的正极活性物质,在将金属Li作为对电极进行充放电时的初次充放电效率为80%~90%,优选85%~90%。换言之,在本发明中采用的正极活性物质,相对于活性物质整体的容量具有10%~20%、优选10%~15%的不可逆容量。

[0044] 在本发明中采用的负极活性物质,尽管具有上述的高容量,但是具有初次充放电容量低且循环寿命短的缺点。为解决所述问题,本发明人等发现通过把硅化合物和HC混合,将金属Li作为对电极进行充放电时的初次充放电效率为80%~90%的正极和所述负极并用,并且,就对电极为金属锂时的正极和负极的初期充电电容量而言,通过使所述负极相对于所述正极的容量比在0.95以上1以下,则能由正极活性物质的不可逆容量来补偿负极活性物质的不可逆容量。以往,可以使用寿命短、即便电池容量大但不可逆容量大而难以使用的负极材料。需要说明的是,就对电极为金属锂时的正极和负极的初期充电电容量而言,为了将所述负极相对于所述正极的容量比设定在0.95以上1以下的范围,例如可以通过控制在正极和负极中形成的正极活性物质的膜厚、负极活性物质的膜厚来实现。

[0045] 在本发明中采用的正极活性物质,只要将金属Li作为对电极进行充放电时的初次充放电效率为80%~90%,优选85%~90%,就没有特别限定。在充放电效率不足80%时,正极得不到足够的可逆容量,所以不优选。在充放电效率超过90%时,正极的Li被负极的不可逆成分捕捉,正极的可逆容量减少,所以不优选。作为本发明中的正极活性物质,优选由

下述化学式1表示的层状氧化物。

[0046] [化学式1]

[0047] $a\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot (1-a)\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$

[0048] ($0 \leq a \leq 0.3, 0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 1, x+y+z=1$)

[0049] 此外,作为以往的正极粘合剂也应用PVdF,但是由于在45℃以上的环境下电解液发生反应而溶胀,会出现电极劣化而得不到足够的循环寿命特性的问题。在本发明中采用的正极粘合剂是CMC、聚丙烯酸钠、藻酸钠粘合剂,更优选聚丙烯酸钠粘合剂。这样,能够在高温下抑制正极的溶胀,防止电极结构劣化后产生龟裂,可以抑制重复充放电后放电容量(循环特性)的降低。

[0050] 本发明的锂离子电池中,将Si和SiO和HC的质量比的合计设为100质量%时,优选负极活性物质含有Si 10%~80%、SiO 0%~45%、HC 0%~80%,更优选含有Si 40%~80%、SiO 0%~10%、HC 10%~60%。因此,通过使SiO负极活性物质中含有这些不可逆容量小的Si、HC而复合化(composite)(复合体化),可以减小负极的不可逆容量相对于正极的可逆容量的比。这样,可以增大负极材料的可逆容量,能得到具有高能量密度且循环特性优异的蓄电设备。另外,“复合化”是指包括含有SiO粒子和Si粒子和HC粒子的全部状态,可以仅是粒子分别混合的状态,也可以是粒子彼此结合的状态。

[0051] 本发明的锂离子电池中,将Si和SiO和HC的质量比的合计设为100质量%时,优选负极活性物质含有Si 10%~80%、SiO 0%~45%、HC 0%~80%,更优选含有Si 40%~80%、SiO 0%~10%、HC 10%~60%。在SiO的含量大于45%时,由于不能充分减小负极的不可逆容量相对于正极的不可逆容量的比,所以不优选。在HC的含量大于80%时,因Si的含量变少,不能使负极高容量化,所以不优选。通过采用上述的质量比,成为能使与锂离子的吸藏和释出相伴随的体积变化缓和的负极材料,可以得到高容量且充放电循环特性优异的锂离子电池。

[0052] 本发明的锂离子电池,优选电解液支持电解质至少含有二草酸硼酸锂(LiBOB),此外,优选电解液溶剂至少含有γ-丁内酯(GBL)。这样,即便在高温下电解液也稳定,可以得到耐热性优异的蓄电设备。此外,本发明的锂离子电池中,更优选电解液支持电解质构成为含有六氟磷酸锂(LiPF₆)和二草酸硼酸锂(LiBOB),此外,更优选电解液溶剂构成为含有碳酸乙烯酯(EC)和γ-丁内酯(GBL)。利用这种结构,能进一步提高高温下的电解液的稳定性,可以得到耐热性更优异的蓄电设备。

[0053] 本发明的锂离子电池优选电解液支持电解质中含有二草酸硼酸锂。但是,由于LiBOB针对溶剂的溶解度低,所以优选与LiPF₆并用。由于LiBOB直到250℃左右都稳定,所以发挥用于提高电解液的耐热性的添加剂的作用。可是,在高温使用电解液时,由于溶解性也提高,所以能用作高温用电解液的支持电解质。LiBOB对Al集电体也没有腐蚀性。而且,由于LiBOB是不含氟的无卤素的支持电解质,所以不担心生成HF。

[0054] 本发明的锂离子电池优选电解液的溶剂中并用碳酸乙烯酯(EC)和γ-丁内酯(GBL)。碳酸乙烯酯(EC)的沸点为244℃,γ-丁内酯(GBL)的沸点为204℃。可以将组合混合上述材料后的材料用作耐热性电解液。

[0055] 作为溶剂使用的电位范围,EC、GBL能在通常的0~4.5V vs. Li电位左右使用。GBL的电容率、粘度、熔点、沸点都平衡良好,优选作为电解液溶剂使用,耐还原性和耐氧化性降

低。GBL本身的耐氧化性不高,但是过充电时发生反应后正极表面产生保护膜,发挥防止电解液劣化的功能,所以在4V级的电压区域也能使用。GBL因为耐还原性也不高,所以尽管和金属锂发生反应,但是通过组合EC就能克服。

[0056] 按照本发明的锂离子二次电池用电解液,由于溶剂沸点高且支持电解质具有耐热性,所以能作为耐热性电解液使用。

[0057] (实施例)

[0058] 以下,通过实施例进一步具体说明本发明,都是本发明不限于所述任何实施例。

[0059] (实施例1)

[0060] (1) 正极的制作

[0061] 作为正极活性物质,混合Li过剩系氧化物($0.2\text{Li}_2\text{MnO}_3-0.8\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$, LNCMO) 90质量%,作为粘合剂的聚丙烯酸钠5质量%,作为导电材料的乙炔黑(AB) 5质量%,调制出浆料状的合剂。把浆料涂布在作为集电体的厚度 $20\mu\text{m}$ 的铝箔上,用 80°C 的干燥机加以干燥后,通过一对旋转辊间而由辊式压制机得到电极薄片体。将所述电极用电极冲孔机冲为直径11mm的圆板状,经加热处理(减压中 150°C , 24小时)得到正极板。在这里,铝箔上涂布的浆料的厚度为 $55\mu\text{m}$ 。

[0062] (2) 正极试验电池的制作

[0063] 将上述正极的铝箔面朝下置于纽扣电池的下盖上,在其上层叠 60°C 下减压干燥8小时后的直径16mm的聚丙烯多孔质膜(Hoechst Celanese公司制Celgard#2400)构成的隔膜,以及作为对电极的金属锂,制作了正极试验电池。作为电解液,采用了 1M LiPF_6 EC(碳酸乙烯酯):DEC(碳酸二乙酯)=1:1(vol%)。需要说明的是,正极试验电池的组装在露点温度 -60°C 以下的环境进行。

[0064] 如此制作的正极试验电池,即对电极为金属锂时的正极的初次充电容量(初期充电容量)为1.00mAh,初次放电容量为0.85mAh。初次放电容量为正极的可逆容量。需要说明的是,所述正极的初次充放电效率为85%。

[0065] (3) 负极的制作

[0066] 针对Si和SiO和HC以40:30:30复合化后的负极活性物质粉末,以负极活性物质粉末:粘合剂:导电性物质=80:2:18(重量比)的比例称量作为粘合剂的聚酰亚胺(PI)、作为导电性物质的AB,分散到N-甲基吡咯烷酮(NMP)中后,用自转-公转搅拌器充分搅拌并浆料化。把得到的浆料涂布在作为负极集电体的高强度铜箔上,用和正极同样的方法制作了负极。将所述电极薄片体用电极冲孔机冲为直径11mm的圆板状,在 350°C 进行1小时减压干燥,得到负极板。这里,高强度铜箔上涂布的浆料的厚度为 $30\mu\text{m}$ 。

[0067] (4) 负极试验电池的制作

[0068] 和正极同样,将上述负极的高强度铜箔面朝下置于纽扣电池的下盖上,在其上层叠 60°C 下减压干燥8小时后的直径16mm的聚丙烯多孔质膜(Hoechst Celanese公司制Celgard#2400)构成的隔膜,以及作为对电极的金属锂,制作了负极试验电池。作为电解液,采用了 1M LiPF_6 EC(碳酸乙烯酯):DEC(碳酸二乙酯)=1:1(vol%)。需要说明的是,负极试验电池的组装在露点温度 -60°C 以下的环境进行。

[0069] 如此制作的负极试验电池,即对电极为金属锂时的负极的初次充电容量(初期充电容量)是1.00mAh,初次放电容量为0.71mAh。因此,所述负极的初次充放电效率达到

70%以上的71%。

[0070] 图1是将对电极为金属锂时的上述正极和负极的初次充放电容量(初期充电电容量:mAh)进行了图表化得到的图。横轴为容量(mAh),纵轴为电位(V vs. Li/Li+)。由于正极的初次充电容量(初期充电电容量)是1.00mAh,负极的初次充电容量(初期充电电容量)也是1.00mAh,所以在正极和负极的初期充电电容量中,负极相对于正极的容量比为1。

[0071] (5) 充放电试验

[0072] 采用上述的正极、负极和隔膜,制作了充放电试验电池。电池结构是正极和负极之间设有隔膜的2032型纽扣电池结构。作为隔膜中的空隙部分所含的非水电解质(非水电解液),采用了1M LiPF₆+0.05M LiBOB EC(碳酸乙烯酯):GBL(γ -丁内酯)=1:1(vol%)。针对所述2032型纽扣电池,以0.1C速率、初次充放电的截止电压2.2~4.6V、第2循环以后的充放电的截止电压2.2~4.3V,在60℃下进行了充放电试验。图4表示了实施例1涉及的充放电试验中的放电容量维持率(%)和循环数的关系。需要说明的是,纵轴为放电容量维持率(%),横轴为充放电循环数。放电容量维持率是以各循环中的放电容量相对于第2循环的放电容量比求出的。在实施例1涉及的充放电试验中,第1循环中不可逆容量被消除,第1循环的放电容量为0.71mAh。需要说明的是,所述正极的第2循环的放电容量达到172mAh/g。在60℃下的充放电循环试验中,50循环后的放电容量维持率为80%。

[0073] (实施例2)

[0074] 除了负极活性物质中Si和SiO₂合HC为40:5:55的比例以外,用和实施例1同样的方法制作了纽扣电池。针对所述2032型纽扣电池,以0.1C速率、初次充放电的截止电压1.7~4.6V、第2循环以后的充放电的截止电压1.7~4.3V,在60℃下进行了充放电试验。另外,对电极为金属锂时的负极的初次充电容量是1.00mAh,初次放电容量为0.81mAh(因此,所述负极的初次充放电效率达到70%以上的81%)。需要说明的是,图2是将对电极为金属锂时的上述正极和负极的初次充放电容量(初期充电电容量:mAh)进行了图表化得到的图,由于正极的初次充电容量(初期充电电容量)为1.00mAh,负极的初次充电容量(初期充电电容量)也是1.00mAh,所以就正极和负极的初期充电电容量而言,负极相对于正极的容量比为1。此外,对于实施例2,图4示出进行和实施例1同样的充放电试验的结果。实施例2的充放电试验中,正极的第2循环的放电容量达到190mAh/g。在60℃下的充放电循环试验中,50循环后的放电容量维持率为83%。

[0075] (比较例1)

[0076] 用和实施例1同样的方法制作了纽扣电池。针对所述2032型纽扣电池,以0.1C速率、初次充放电的截止电压2.2~4.5V、第2循环以后的充放电的截止电压2.3~4.3V,在60℃下进行了充放电试验。另外,对电极为金属锂时的正极的初次充电容量(初期充电电容量)是0.85mAh,初次放电容量为0.58mAh。图3是将对电极为金属锂时的上述正极和负极的初次充放电容量(初期充电电容量:mAh)进行了图表化得到的图。此外,对于比较例1,图4示出进行了和实施例1同样的充放电试验的结果。在比较例1的充放电试验中,正极的第2循环的放电容量达到138mAh/g。在60℃下的充放电循环试验中,50循环后的放电容量维持率为70%。

[0077] (比较例2)

[0078] 除了正极和负极的粘合剂为PVdF粘合剂以外,用和实施例1同样的方法制作了纽

扣电池。针对所述2032型纽扣电池,以0.1C速率、初次充放电的截止电压2.2~4.6V、第2循环以后的充放电的截止电压2.2~4.3V,在60℃下进行了充放电试验。需要说明的是,对电极为金属锂时的正极的初次充电容量(初期充电电容量)是1.00mAh,初次放电容量为0.70mAh。此外,关于比较例2,图4示出进行和实施例1同样的充放电试验的结果。在比较例2的充放电试验中,正极的第2循环的放电容量达到165mAh/g。在60℃下的充放电循环试验中,50循环后的放电容量维持率为16%。

[0079] (比较例3)

[0080] 除了电解液中1M LiPF₆ EC(碳酸乙烯酯):GBL(γ-丁内酯)=1:1(vol%)以外,用和实施例1同样的方法制作了纽扣电池。针对所述2032型纽扣电池,以0.1C速率、初次充放电的截止电压2.2~4.6V、第2循环以后的充放电的截止电压2.2~4.3V,在60℃下进行了充放电试验。需要说明的是,对电极为金属锂时的正极的初次充电容量(初期充电电容量)是1.00mAh,初次放电容量为0.71mAh。此外,关于比较例3,图4示出进行和实施例1同样的充放电试验的结果。在比较例3的充放电试验中,正极的第2循环的放电容量达到168mAh/g。在60℃下的充放电循环试验中,50循环后的放电容量维持率为55%。

[0081] 根据图4所示的关于实施例1、2和比较例1~3的充放电试验结果可知,就对电极为金属锂时的正极和负极的初次充电容量(初期充电电容量)而言,在负极相对于正极的容量比为0.85的比较例1中,在充放电循环数增加的同时容量密度(mAh/g)大幅降低,与此相对,就对电极为金属锂时的正极和负极的初次充电容量(初期充电电容量)而言,在负极相对于正极的容量比为1的实施例1和实施例2中,即使充放电循环数增加,也维持高容量密度(mAh/g),循环特性极为优异。需要说明的是,认为与充放电循环数的增加伴随而容量密度(mAh/g)的降低率并非如此之大的、负极相对于正极的容量比的边界,被认为应该存在于0.95至1之间。

[0082] 此外,从图4的图示可知,正极和负极的粘合剂为以往的PVdF的比较例2的电池,50循环后的容量相对于初期容量减少约80%以上,在高温下特性劣化。这是因为,高温下正极和负极因粘合剂的溶胀而使电极结构发生了劣化。

[0083] 此外,从图4的图示可知,在电解液为LiPF₆ EC(碳酸乙烯酯):GBL(γ-丁内酯)=1:1(vol%)的比较例3的电池中,50循环后的容量相对于初期容量减少约45%,在高温下特性劣化。这是因为,高温下在正极表面因电解液氧化分解而使电极的内部电阻增加。

[0084] 这样,本实施例的锂离子电池可以在不进行Li的预掺杂的情况下就可以提高电池的耐热性,实行高能量密度化。

[0085] 工业实用性

[0086] 由本发明得到的锂离子电池,例如可以应用在移动通信设备、携带用电子设备、电动自行车、电动摩托车、电动汽车等的主电源等用途上。

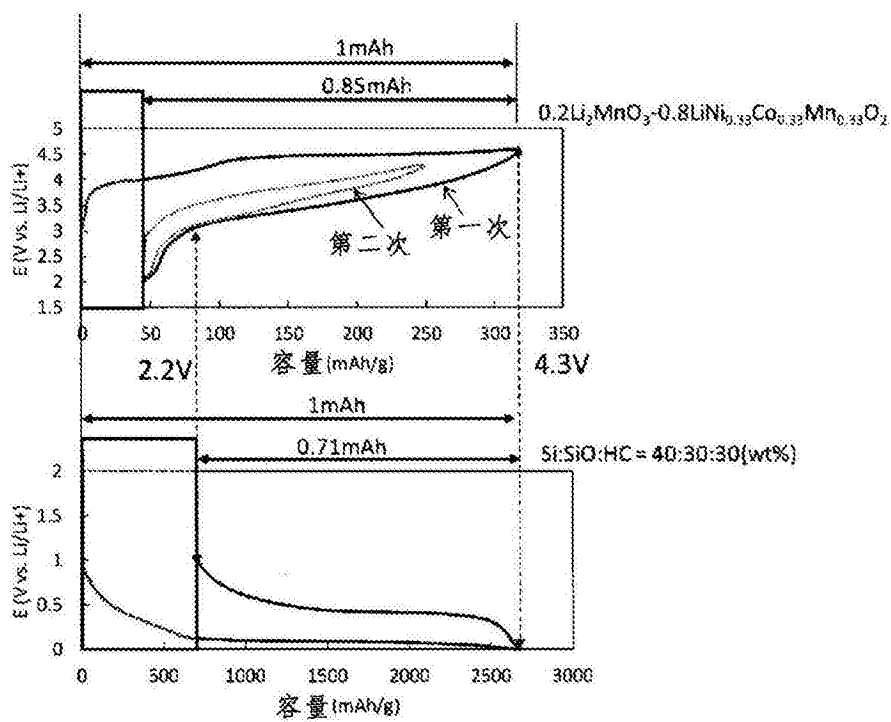


图1

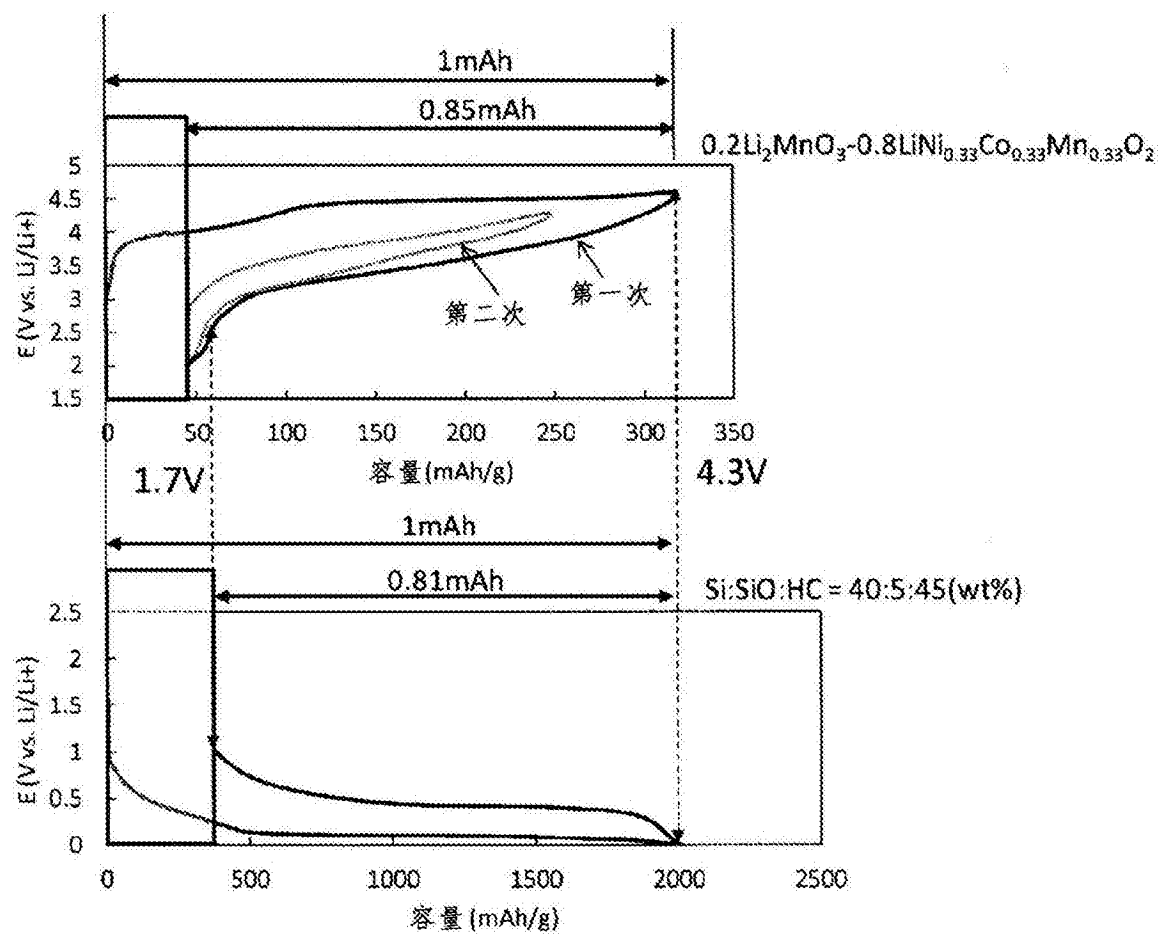


图2

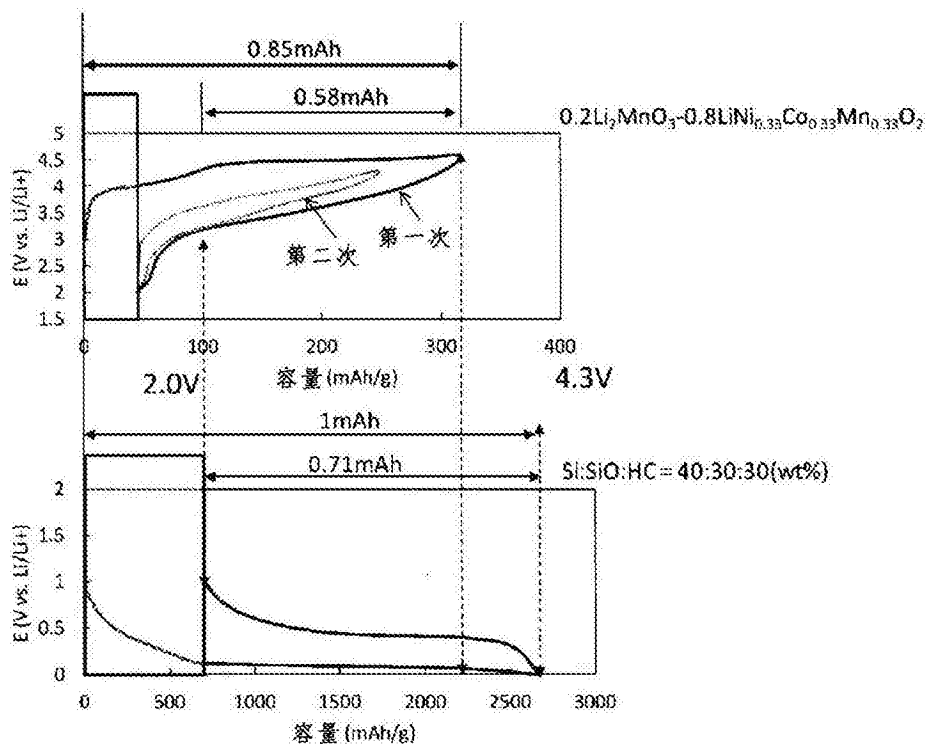


图3

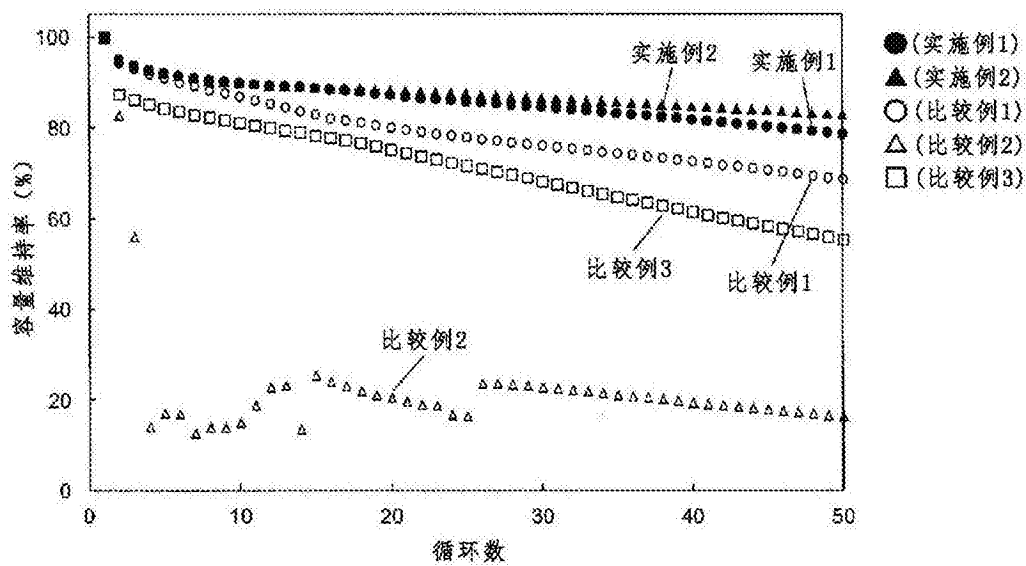


图4