



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106328871 B

(45)授权公告日 2019.10.29

(21)申请号 201610390359.3

(51)Int.CI.

(22)申请日 2016.06.03

H01M 2/16(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

H01M 10/0525(2010.01)

申请公布号 CN 106328871 A

H01M 10/42(2006.01)

(43)申请公布日 2017.01.11

(56)对比文件

(30)优先权数据

CN 104282940 A, 2015.01.14,

2015-131990 2015.06.30 JP

JP 2011-54298 A, 2011.03.17,

(73)专利权人 远景AESC日本有限公司

CN 101326661 A, 2008.12.17,

地址 日本神奈川县

CN 102666090 A, 2012.09.12,

审查员 见姬

(72)发明人 藤井敬之

(74)专利代理机构 北京信慧永光知识产权代理

权利要求书1页 说明书7页 附图1页

有限责任公司 11290

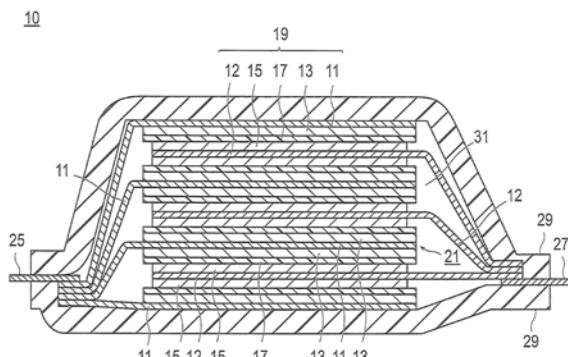
代理人 周善来 李雪春

(54)发明名称

锂离子二次电池

(57)摘要

本发明提供一种锂离子二次电池，其具有正极、负极、隔膜和电解液，所述隔膜含有相对于隔膜的重量为0.02~0.11重量%的硫。



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、负极、隔膜以及电解液，

所述电解液含有环状二磺酸酯，

所述隔膜具有烯烃系树脂层和耐热性微颗粒层，所述耐热性微颗粒为 $\alpha$ -氧化铝、 $\beta$ -氧化铝或 $\gamma$ -氧化铝，

所述隔膜在进行了初始充放电之后含有相对于隔膜的重量为0.02~0.11重量%的硫。

2. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池，其特征在于，所述环状二磺酸酯是甲烷二磺酸亚甲酯即MMDS。

3. 根据权利要求2所述的锂离子二次电池，其特征在于，所述耐热性微颗粒层中含有所述硫。

4. 根据权利要求1~3中任意一项所述的锂离子二次电池，其特征在于，所述正极所包括的正极活性物质层包含锂镍钴锰复合氧化物，所述锂镍钴锰复合氧化物由通式 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ 表示且具有层状结晶结构，在所述通式中，x是满足 $1 \leq x \leq 1.2$ 的条件的数，y和z是满足 $y+z < 1$ 关系的正数，并且y的值为0.5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6月30日向日本特许厅提交的日本专利申请第2015-131990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,尤其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经实用化。作为这种车载电源用电池,使用锂离子二次电池。伴随锂离子二次电池的开发,正在追求电池的高容量化。伴随与此,确保电池的安全性变得重要。

[0005] 作为用于锂离子二次电池的发电元件的隔膜,使用聚乙烯和聚丙烯等聚烯烃类的多孔性膜和微孔性膜。特别是具有由于在高温下堵塞空孔而使电阻增大的效果的、所谓的关闭效果(シャットダウン効果)的多孔性的聚乙烯膜得到广泛使用。

[0006] 如果隔膜发生关闭,则离子的流动停止(即,隔膜电阻增大)。可是,由于不同的电池,即使离子的流动停止,由于电极和电解质之间的反应变得活跃,存在使温度上升的情况。于是,由于电池内部成为短路状态,所以离子再次开始流动。其结果,由于电池内部成为发热状态,所以电池的功能停止。为了防止因这种电池的温度上升而造成的次生产生的内部短路,总是要求隔膜不仅要具有关闭效果,而且要具有高耐热性。

[0007] 日本专利公开公报特开2009-283273号中公开了一种电池用隔膜,所述电池用隔膜包括多层多孔质膜,所述多层多孔质膜具有包括将确保关闭功能的树脂作为主成分的树脂多孔质膜、以及包括将耐热性强的高耐热性微颗粒作为主成分的耐热多孔质层。按照日本专利公开公报特开2009-283273号公开的隔膜,不仅能够抑制电池特性的降低,而且能够提高所构成的电池的安全性。

[0008] 另一方面,为了在电极的表面形成稳定的覆盖膜,在非水电解液中混合规定的添加剂的情况下,存在添加剂不能在电极覆盖膜的形成中最适合地被利用的问题。其结果,由于电极覆盖膜的形成不充分,所以存在电池的容量保持率降低的问题。

### 发明内容

[0009] 本发明的目的是提供一种锂离子电池,其不会减小容量保持率,并且具有更高的安全性。

[0010] 本发明的实施方式的锂离子二次电池,其包括正极、负极、隔膜以及电解液,所述隔膜含有相对于隔膜的重量为0.02~0.11重量%的硫。

[0011] 本发明的锂离子二次电池,添加剂的一部分(分解物等)不易吸附在隔膜表面。因此,能够使用添加剂在电极表面上有效地形成覆盖膜。因此,能够提高电池的安全性,并且能够维持电池的容量保持率。

## 附图说明

[0012] 图1是本发明的一个实施方式的锂离子二次电池的断面示意图。

## 具体实施方式

[0013] 在下面的详细说明中,出于说明的目的,为了提供对所公开的实施方式的彻底的理解,提出了许多具体的细节。然而,显然可以在没有这些具体细节的前提下实施一个或更多的实施方式。在其它的情况下,为了简化制图,示意性地示出了公知的构成和装置。

[0014] 以下说明本发明的实施方式。在本实施方式中,正极是薄板状或者片状的电池部件,该部件具有正极活性物质层,通过在将包含正极活性物质、粘合剂、必要情况下的导电助剂的混合物涂布或滚压(rolling)到金属箔等正极集电体上后,经过干燥工序,由此形成所述正极活性物质层。负极是薄板状或者片状的电池部件,该部件具有负极活性物质层,通过将包含负极活性物质、粘合剂、必要情况下的导电助剂的混合物涂布到负极集电体上,由此形成所述负极活性物质层。隔膜是膜状的电池部件,该部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。电解液是通过将离子性物质溶解在溶剂中得到的电传导性溶液。在本实施方式中,尤其可以使用非水电解液。包含正极、负极和隔膜的发电元件是电池的主构成部件的一个单位。所述发电元件通常是包括通过隔膜重叠的(层叠的)正极和负极的层叠物。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。

[0015] 本实施方式的锂离子二次电池包括封装体以及收纳在该封装体内部的所述发电元件。优选的是,发电元件收纳在密封的封装体内部。在此,“密封”是指发电元件以不接触外部空气的方式被封装体材料包裹。即,封装体具有能够将发电元件收纳在其内部且能被密封的袋形状。

[0016] 在此,隔膜含有相对于隔膜的重量为0.02~0.11重量%的硫。在此,隔膜中含有的硫,可以来源于后述的电解液中所含的添加剂。如果隔膜中包含的硫相对于隔膜的重量为0.02~0.11重量%,则能够提高电池的循环特性。

[0017] 在全部的实施方式中能够使用的负极包括负极活性物质层,所述负极活性物质层配置于负极集电体,包含负极活性物质。优选的是,负极具有在将包含负极活性物质、粘合剂以及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,负极活性物质包括石墨颗粒和/或非晶质碳颗粒。如果使用一起包含石墨颗粒和非晶质碳颗粒的混合碳材料,则能够提高电池的再生性能。

[0018] 石墨是六方晶系六角板状晶体的碳材料。石墨也被称为黑铅等。优选的是,石墨具有颗粒的形状。此外,非晶质碳也可以局部具有与石墨类似的结构。在此,非晶质碳的意思是指具有包含以无规的方式形成网络的微晶体结构的、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。非晶质碳优选的是具有颗粒的形状。

[0019] 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,负极活性物质层可以适当包含增稠剂、分散剂和稳定剂等通常用于电极形成使用的添加剂。

[0020] 作为用于负极活性物质层使用的粘合剂的例子,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。

[0021] 能在全部的实施方式中使用的正极包括正极活性物质层，所述正极活性物质层配置于正极集电体，包含正极活性物质。优选的是，正极具有将包含正极活性物质、粘合剂和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。作为正极活性物质，可以使用锂过渡金属氧化物。作为能优选使用的正极活性物质的例子，可以举出锂·镍系氧化物(例如LiNiO<sub>2</sub>)、锂钴系氧化物(例如LiCoO<sub>2</sub>)、锂锰系氧化物(例如LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)、以及它们的混合物。此外作为正极活性物质，可以使用由通式Li<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>Co<sub>z</sub>Mn<sub>(1-y-z)</sub>O<sub>2</sub>表示的锂镍钴锰复合氧化物。在此，通式中的x是满足 $1 \leq x \leq 1.2$ 的条件的数，y和z是满足 $y+z < 1$ 关系的正数，而且，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，则成本增高，容量也减少。因此，优选的是，满足 $z < y$ 和 $z < 1-y-z$ 的关系。从得到高容量的电池的观点出发，特别优选的是，满足 $y > 1-y-z$ 和 $y > z$ 的关系。锂镍钴锰复合氧化物优选具有层状结晶结构。

[0022] 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、科琴黑等碳黑、活性炭、石墨、中孔碳、富勒烯类和碳纳米管等碳材料。此外，在正极活性物质层中可以适当使用增稠剂、分散剂和稳定剂等用于电极形成所通常使用的添加剂。

[0023] 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。

[0024] 作为能够在全部的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且包含碳酸二甲酯(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”)等环状碳酸酯的混合物。通过在这种碳酸酯混合物中溶解六氟磷酸锂(LiPF<sub>6</sub>)、四氟硼酸锂(LiBF<sub>4</sub>)或者高氯酸锂(LiClO<sub>4</sub>)等锂盐，得到电解液。

[0025] 除了所述成分以外，电解液还可以含有添加剂。优选的是，可以加入电解液的添加剂，能够在电池的充放电过程中被电化学分解，并能够在电极或其它的表面形成覆盖膜。特别优选的是，使用通过在负极活性物质层的表面形成覆盖膜而能够使负极活性物质层的结构稳定的添加剂。作为这种添加剂的例子，可以举出包括环状二磺酸酯(例如甲烷二磺酸亚甲酯、甲烷二磺酸亚乙酯和甲烷二磺酸亚丙酯)；环状磺酸酯(例如磺酸内酯)；链状磺酸酯(例如亚甲基二苯磺酸酯、亚甲基二苯基甲烷磺酸酯和亚甲基二乙烷磺酸酯)等分子内含有硫的化合物的添加剂(以下称为“含硫添加剂”)。此外，电解液可以含有在电池的充放电过程中能够形成正极及负极的保护覆盖膜的添加剂。作为这种添加剂的例子，可以举出碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、甲基丙烯酸碳酸丙烯酯和丙烯酸碳酸丙烯酯。此外，作为这种添加剂的其它例子，可以举出氟代碳酸乙烯酯、二氟代碳酸乙烯酯、三氟代碳酸乙烯酯、

氯代碳酸乙烯酯、二氯代碳酸乙烯酯以及三氯代碳酸乙烯酯。所述的添加剂可以防止含硫添加剂导致的、对含有锂·镍系复合氧化物的正极活性物质的攻击。相对于电解液整体的重量，电解液中含有的添加剂的比例为20重量%以下，优选的是15重量%以下，更优选的是10重量%以下。

[0026] 在实施方式中，隔膜包括烯烃系树脂层。在此，烯烃系树脂层是包含聚烯烃的层，通过使用了 $\alpha$ -烯烃的聚合或共聚合得到所述聚烯烃。作为这种 $\alpha$ -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，所述烯烃系树脂层优选的是具有包含电池温度上升时被堵塞的空孔的结构的层亦即包含多孔质或者微多孔质的聚烯烃的层。由于烯烃系树脂层具有这种结构，所以即使万一电池温度上升，隔膜也会堵塞(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。

[0027] 另一方面，在另外的实施方式中，优选的是，隔膜具有烯烃系树脂层和包含耐热性微颗粒的耐热性微颗粒层。耐热性微颗粒层是用于防止因电池发热而导致电池功能停止的情况而设置的。作为耐热性微颗粒层所含的耐热性微颗粒，可以使用具有耐热温度为150℃以上的耐热性且不易发生电化学反应的稳定的无机微颗粒。作为这种无机微颗粒的例子，可以举出二氧化硅、氧化铝( $\alpha$ -氧化铝， $\beta$ -氧化铝和 $\theta$ -氧化铝)、氧化铁、氧化钛、钛酸钡和氧化锆等无机氧化物、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，具有烯烃系树脂层和耐热性树脂层的隔膜，在本说明书中适当称为“陶瓷隔膜”。

[0028] 使用具有烯烃系树脂层和根据情况的耐热性微颗粒层的隔膜、通过混合规定量的各电解液成分得到的非水电解液、正极、负极、以及封装体组装成电池。此后，通过进行充放电等规定的操作，电池被精加工成可以出货的状态(出货前状态)。在使电池充放电的过程中，所述的添加剂由于因电化学性反应或者其它化学反应而分别分解并形成电极表面上的覆盖膜从而被消耗。由此，电解液中的添加剂的量分别减少。存在有在使电池成为出货前状态时，添加剂的一部分(分解物等)吸附到隔膜表面的情况。这种添加剂的一部分吸附到隔膜表面本身，不会立刻影响电池性能。可是，原本用于在电极表面上形成覆盖膜而添加的含硫添加剂，由于吸附在隔膜表面，所以发挥所希望的作用的添加剂的量减少。如上所述地，含硫添加剂是用于特别通过在负极(特别是石墨负极)表面形成覆盖膜使负极稳定化而添加的。可是，添加剂的一部分被吸附到隔膜表面，意味着形成在负极上的覆盖膜对应地减少了被吸附的部分。由此，电池的循环寿命缩短，进而，容量保持率会降低。

[0029] 实施方式的锂离子二次电池所包括的隔膜，相对于隔膜的重量，含有0.02~0.11重量%的硫。这意味着，由于在隔膜表面不易发生含硫添加剂(硫)的一部分的吸附，所以含硫添加剂基本上会全部用于在电极表面上形成覆盖膜的原本的目的。作为这种隔膜的例子，可以举出包括具有多孔质或微多孔质的烯烃系树脂层的隔膜。作为其它的例子，例如可以举出具有烯烃系树脂层和耐热性微颗粒层的陶瓷隔膜。此时，如果耐热性微颗粒层所含的耐热性微颗粒是氧化铝和勃姆石中的至少1种，则耐热性微颗粒具有良好的热稳定性，并且能够有效地防止含硫添加剂在隔膜上分解。作为能使用的氧化铝的例子，可以举出 $\alpha$ -氧化铝、 $\beta$ -氧化铝、 $\gamma$ -氧化铝和 $\theta$ -氧化铝。

[0030] 在实施方式中，在使用具有烯烃系树脂层和耐热性微颗粒层的陶瓷隔膜的情况下，较少量的含硫添加剂分解。因分解生成的硫主要吸附于耐热性微颗粒层。特别是，如果使用氧化铝或勃姆石作为耐热性微颗粒，则隔膜中含有的0.02~0.11重量%的硫几乎全量

被吸附到耐热性微颗粒层中。

[0031] 具有烯烃系树脂层和耐热性微颗粒层的陶瓷隔膜，具有层叠在烯烃系树脂膜表面上的耐热性微颗粒层。耐热性微颗粒层可以仅设置在烯烃系树脂膜的单面上，也可以设置在双面上。耐热性微颗粒层整体的厚度相对于烯烃系树脂层整体的厚度的比例，处于 $1/10 \sim 1/2$ 的范围，优选的是处于 $1/8 \sim 1/3$ 的范围。如果耐热性微颗粒层的厚度过大，则存在电解液中所含的含硫添加剂的分解物增加的可能性。如果耐热性微颗粒层的厚度过小，则难以得到所希望的隔膜耐热性的提高效果。

[0032] 在此，参照附图说明本实施方式的锂离子二次电池的构成例子。附图表示了锂离子二次电池的断面图的一个例子。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。在附图中，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是一个电池的构成单位，即发电元件(图中的单电池19)。隔膜17可以包含耐热性微颗粒层和烯烃系树脂膜(都未图示)。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，统一连接到负极引线25上。从各正极集电体12延伸的延伸部，统一连接到正极引线27上。另外，作为正极引线，优选的是使用铝板，作为负极引线，优选的是使用铜板。根据情况，正极引线和负极引线也可以具有由其它金属(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。包括这种多个层叠单电池的电池，以焊接的负极引线25和正极引线27向外部引出的方式被封装体29包装。在封装体29的内部注入电解液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。

[0033] 实施例

[0034] <负极的制作>

[0035] 将作为负极活性物质的表面包覆天然石墨粉末、作为导电助剂的碳黑粉末、作为粘合剂树脂的丁苯橡胶(SBR)以及羧甲基纤维素(CMC)，以固体成分质量比93:3:2:2的比例添加到了离子交换水中。通过搅拌得到的混合物，制备出包括均匀分散在水中的所述的材料的浆料。将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，通过将电极在 $125^\circ\text{C}$ 下加热10分钟，使水蒸发。由此，形成了负极活性物质层。此外，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。

[0036] <正极的制作>

[0037] 作为正极活性物质，使用了通过将镍·钴·锰酸锂(NCM811，即，镍:钴:锰=8:1:1)和锂锰氧化物( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )以25:75(重量比)混合得到的混合氧化物。将该混合氧化物、作为导电助剂的碳黑粉末、作为粘合剂树脂的聚偏氟乙烯，以固体成分质量比90:5:5的比例添加到作为溶剂的NMP中。此外，在所述混合物中添加了相对于从所述混合物去除了NMP后的固体成分的100质量份为0.03质量份的草酸酐(分子量90)作为有机系水分捕捉剂。通过搅拌包含所述草酸酐的混合物，制备出包含均匀分散了的所述材料的浆料。将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，通过将电极在 $125^\circ\text{C}$ 下加热10分钟，使NMP蒸发。由此，形成了正极活性物质层。此外，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、厚度(目付) $20\text{mg/cm}^2$ 、密度 $3.0\text{g/cm}^3$ 的正极活性物质层的

正极。

[0038] <隔膜>

[0039] 使用了陶瓷隔膜，该陶瓷隔膜具有厚度为5μm的耐热微颗粒层以及厚度为20μm的烯烃系树脂层，所述耐热微颗粒层包含作为耐热微颗粒的氧化铝，所述烯烃系树脂层包含聚丙烯。使用了具有含有不同量的θ-氧化铝的耐热微颗粒层的多个陶瓷隔膜。使用的隔膜的种类表示在表1中。另外，在实施例3中，使用了厚度25μm的聚丙烯单层隔膜。

[0040] <电解液>

[0041] 通过将碳酸乙烯酯(以下称为“EC”)和DEC以EC:DEC=30:70(体积比)的比例混合制备了非水溶剂。将作为电解质盐的六氟磷酸锂(LiPF<sub>6</sub>)以成为浓度1.0mol/L的方式溶解在所述非水溶剂中，得到了非水溶液。作为添加剂，以浓度相对于所述非水溶液成为1重量%的方式将环状二磺酸酯(甲烷二磺酸亚甲酯(MMDS))和碳酸亚乙烯酯(VC)分别溶解在得到的非水溶液中。将含有所述添加剂的非水溶液用作电解液。

[0042] <锂离子二次电池的制作>

[0043] 从如上所述地制作出的各负极板和正极板，切出各个规定尺寸的矩形。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。同样地，把与正极引线端子具有相同尺寸的、镍制的负极引线端子，超声波焊接到负极板的未涂布部上。通过将所述负极板和正极板以两种活性物质层隔着隔膜重叠的方式配置在隔膜的双面上，由此得到电极板层叠体。通过将两个铝复合膜的、除了一个长边以外的三边热熔接连接，制作出袋状的复合封装体。在复合封装体中插入所述电极层叠体。将注入了复合封装体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，得到了层叠型锂离子电池。使用该层叠型锂离子电池进行初始充放电。此后，通过进行高温老化，得到了电池容量5Ah的层叠型锂离子电池。

[0044] <初始充放电>

[0045] 在气氛温度55℃下，使电池的剩余容量(以下称为“SOC”)从0%到成为100%为止，进行了初始充放电。充放电的条件如下：首先，在0.1C电流下到4.1V为止进行了恒流充电(CC充电)，此后，在4.1V下进行了恒压充电(CV充电)，接着到2.5V为止，进行了在0.1C电流下的恒流放电(CC放电)。<隔膜的硫含量>

[0046] 进行了锂离子二次电池的初始充放电后，将电池分解。通过高频电感耦合等离子体发射光谱分析法(ICP发射光谱分析法)，测定了隔膜的硫含量。

[0047] <循环特性试验>

[0048] 针对制作而成的电池在下述条件下进行了循环试验。在制作的电池的SOC为0%～100%之间，在55℃环境下反复进行了300次的1C电流、4.15V下的恒流恒压充电(CCCV充电)以及1C电流下的恒流放电(CC放电)。用(300次循环后的电池容量)/(初始电池容量)的计算式计算了容量保持率。

[0049] 表1：电池特性评价

[0050]

	隔膜种类	耐热微颗粒种类 (θ-氧化铝含有率, 重量%)	硫含量 (重量%)	容量保持率 (%)
实施例 1	陶瓷隔膜	氧化铝(0)	0.09	80
实施例 2	陶瓷隔膜	氧化铝(6)	0.11	79
实施例 3	聚丙烯单层隔膜	无	0.02	80
比较例 1	陶瓷隔膜	氧化铝(67)	0.26	60
比较例 2	陶瓷隔膜	硅酸铝	0.15	65

[0051] 经过初始充放电后的循环特性试验后,隔膜的硫含量少的电池(实施例1、实施例2和实施例3)的电池容量保持率高。认为这是由于在初始充放电的过程中含硫添加剂所含的硫未吸附到隔膜表面地在电极的表面上有效地形成了覆盖膜。在使用了氧化铝作为耐热性微颗粒的情况下,显示了硫的含量根据θ-氧化铝的含有率而改变。θ-氧化铝的含有率越高,吸附到隔膜上的硫的量越多。因此,认为,在使用氧化铝作为耐热性微颗粒的情况下,相比于θ-氧化铝,优选的是使用α-氧化铝、β-氧化铝或者γ-氧化铝等。

[0052] 以上,说明了本实施方式的实施例,但是所述实施例仅仅表示了本发明实施方式的一个例子,并不是将本发明的技术范围限定于特定的实施方式或者具体的构成。

[0053] 本发明的锂离子二次电池可以是下述的第一锂离子二次电池～第五锂离子二次电池。

[0054] 所述第一锂离子二次电池,其在封装体内部包含有发电元件,所述发电元件包括:正极集电体上配置有正极活性物质层的正极;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,所述隔膜含有相对于隔膜的重量为0.02～0.11重量%的硫。

[0055] 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,所述隔膜具有烯烃系树脂层和耐热性微颗粒层。

[0056] 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,所述耐热性微颗粒层中含有所述硫。

[0057] 所述第四锂离子二次电池,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,所述耐热性微颗粒为氧化铝或勃姆石。

[0058] 所述第五锂离子二次电池,其是所述第一锂离子二次电池～第四锂离子二次电池中的任意一种锂离子二次电池,其中,正极活性物质层包含锂镍钴锰复合氧化物,所述锂镍钴锰复合氧化物具有用通式 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ 表示的层状结晶结构。

[0059] 出于例子和说明的目的已经给出了所述详细的说明。根据上面的教导,许多变形和改变都是可能的。所述的详细说明并非没有遗漏或者旨在限制在这里说明的主题。尽管已经通过文字以特有的构成特征和/或方法过程对所述主题进行了说明,但应当理解的是,权利要求书中所限定的主题不是必须限于所述的具体特征或者具体过程。更确切地说,将所述的具体特征和具体过程作为实施权利要求书的例子进行了说明。

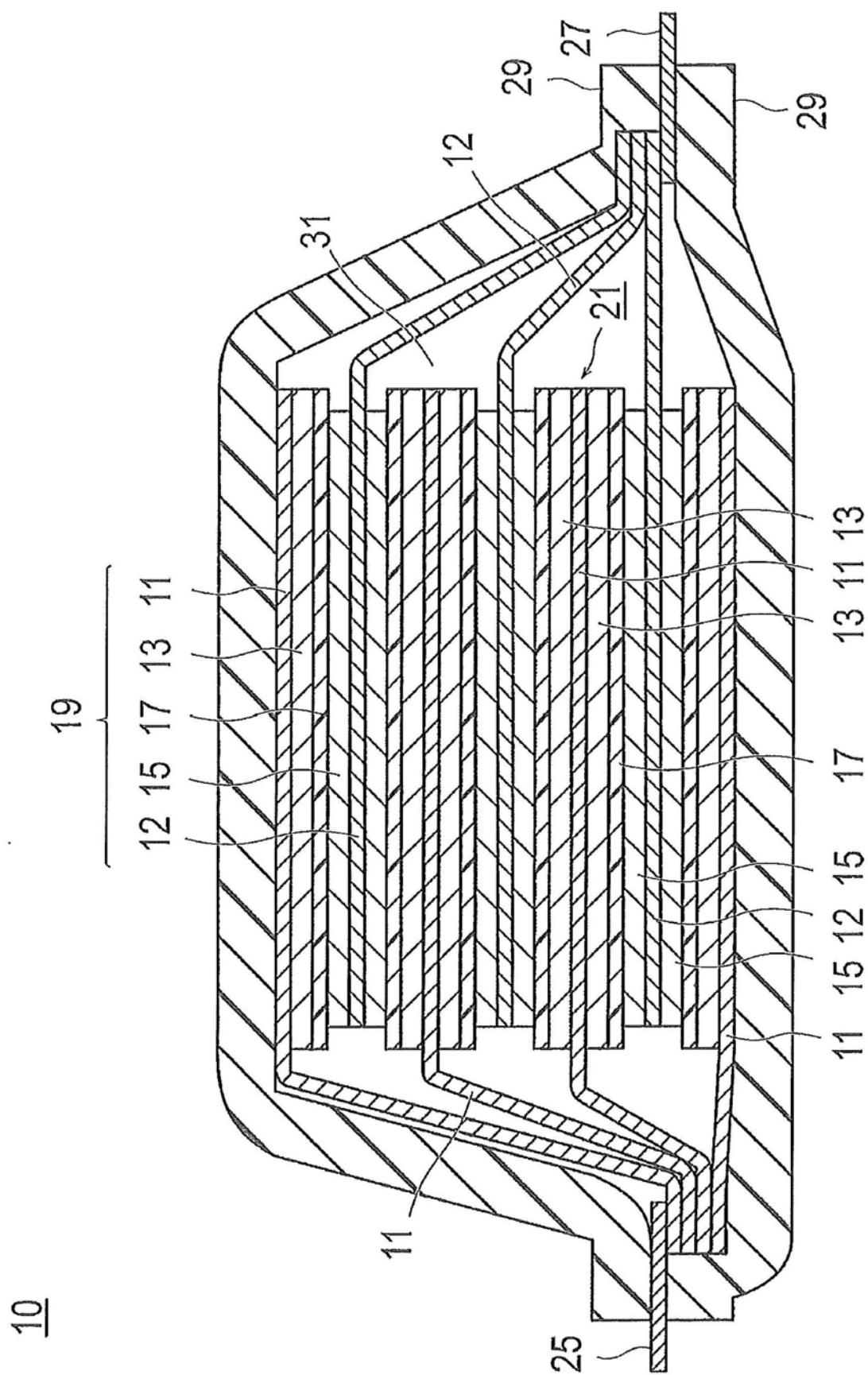


图1