



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105580194 B

(45)授权公告日 2018.06.26

(21)申请号 201480052807.8

(22)申请日 2014.06.09

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105580194 A

(43)申请公布日 2016.05.11

(30)优先权数据

2013-202446 2013.09.27 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.03.24

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/065178 2014.06.09

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/045493 JA 2015.04.02

(73)专利权人 汽车能源供应公司

地址 日本神奈川县

专利权人 日产自动车株式会社

(72)发明人 米原清佳 松本圭佑 本田崇

萩山康介 川村文洋 嶋村修

宫竹一希 松崎生马 山口隆太

野元邦治

(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 10/0585(2006.01)

H01M 10/0567(2006.01)

审查员 王云军

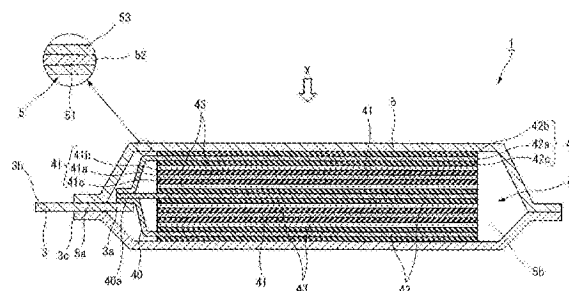
权利要求书1页 说明书8页 附图3页

(54)发明名称

非水电解质二次电池及其制造方法

(57)摘要

本发明的目的在于提供实现了有助于提高电池的各特性的非水电解质二次电池及其制造方法。本发明涉及如下非水电解质二次电池的制造方法等：将正极板(41)和负极板(42)夹着隔膜(43)层叠而成的扁平的发电元件(4)与包含过剩电解质成分的非水电解质和至少1种以上电解质添加剂一起收纳到由层压膜形成的外壳体(5)的内部，将外壳体(5)密封而构成电池(1)，对于电池(1)，在从外壳体(5)的外侧对发电元件的扁平面进行加压的状态下，进行至少包括初次充电的充电工序。



1. 一种非水电解质二次电池的制造方法,其包括如下工序:

加压工序,将正极板和负极板夹着隔膜层叠而成的扁平的发电元件与包含过剩电解液成分的非水电解液和至少1种以上电解液添加剂一起收纳到薄膜状的外壳体的内部,从外壳体的外侧对发电元件的扁平面进行加压;

在从外壳体的外侧对发电元件的扁平面进行加压的状态下,进行至少包括初次充电的充电工序;以及,

在加压状态下进行充电后,释放压力,使包含电解液添加剂的过剩电解质向发电元件的电极间移动的工序,

电解液添加剂能够在负极活性物质上还原、分解而形成皮膜,

非水电解液中的电解液添加剂量为1重量%~7重量%,

进行至少包括初次充电的充电工序后的非水电解液中残留的电解液添加剂为3000ppm以上,

加压工序中的加压力为 0.49×10^{-2} MPa~ 24.5×10^{-2} MPa。

2. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池的制造方法,其中,进行加压的状态的电池的外形的厚度为发电元件的层叠方向的厚度的1.02倍~1.07倍。

3. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池的制造方法,其中,非水电解液量为发电元件的孔隙体积的1.1倍~1.6倍。

非水电解质二次电池及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及使用了薄膜状的外壳体的扁平的非水电解质二次电池及其制造方法。

背景技术

[0002] 对于锂离子二次电池等非水电解质二次电池,已知如下结构:将锂复合氧化物等作为活性物质的正极板、碳材料等(石墨等)作为活性物质的负极板及隔膜层叠多个而得到发电元件,使用在金属层的表面层叠有合成树脂层的层压膜作为外壳体,将所述发电元件与含有锂盐等的电解质(使锂盐等溶解而得到的非水电解质等)一起收纳到内部的、形成扁平形状的结构。

[0003] 电池的制造工序中,进行初次充电(initial charge)等充电工序,负极板上产生强还原力(将电解质还原分解的还原力),因此,电解质还原分解而附着在负极板的活性物质(以下称为负极活性物质)的活性面上,形成(以覆盖活性面的方式形成)皮膜。由此,还原分解得以抑制。即,抑制还原分解的皮膜发挥提高电池的各特性的作用。

[0004] 于是,正在研究:不形成单纯来自电解质的还原分解的皮膜(以下称为来自电解质的皮膜),而是形成比来自电解质的皮膜优质的皮膜,从而有助于电池的各特性的提高。例如,已知如下方法:通过预先对电解质添加电解质添加剂(例如碳酸亚乙烯酯等添加剂),然后进行电池的充电工序,由此使该添加剂还原分解,在活性面形成期望的皮膜(以下称为来自添加剂的皮膜)(例如专利文献1)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2000-306602号公报

发明内容

[0008] 然而,认为即使能够在活性面上形成来自添加剂的皮膜,起因于充电工序而负极活性物质膨胀时,在负极活性物质上也形成新的活性面(活性面膨胀而来自添加剂的皮膜产生裂纹等,出现新的活性面),专利文献1中,关于该新的活性面没有特别设想。即,多数的情况下,在负极活性物质的膨胀前,添加剂的大部分通过还原分解被消耗(变成电解质中几乎不残留添加剂的状态),因此,推测在新的活性面上无法形成来自添加剂的皮膜,难以提高电池的各特性。

[0009] 本发明是鉴于上述技术问题而做出的,提供谋求有助于提高电池的各特性的非水电解质二次电池及其制造方法。

[0010] 本发明的非水电解质二次电池及其制造方法的目的在于解决前述课题,其一为非水电解质二次电池的制造方法,其特征在于,将正极板和负极板夹着隔膜层叠而成的扁平的发电元件与包含过剩电解质成分的非水电解质和至少1种以上电解质添加剂一起收纳到薄膜状的外壳体的内部,在从外壳体的外侧对发电元件的扁平面进行加压的状态下,进行至少包括初次充电的充电工序。

[0011] 另外,本发明的非水电解质二次电池的一个方案为一种非水电解质二次电池,其特征在于,其为如下得到的扁平的非水电解质二次电池:将正极板和负极板夹着隔膜层叠而成的扁平的发电元件与包含过剩电解质成分的非水电解质和至少1种以上电解质添加剂一起收纳到薄膜状的外壳体的内部,至少进行了包括初次充电的充电工序,充电工序后的非水电解质中残留的电解质添加剂为3000ppm以上,非水电解质量为发电元件的孔隙体积的1.1倍~1.6倍。

[0012] 发明的效果

[0013] 根据本发明的非水电解质二次电池及其制造方法,能够提高电池的各特性。

附图说明

[0014] 图1为用于说明基于本发明的非水电解质二次电池的一例的立体示意图。

[0015] 图2为图1的非水电解质二次电池的截面示意图。

[0016] 图3为表示对电池进行加压的加压机构的一例的立体示意图。

具体实施方式

[0017] <电池的结构例>

[0018] 图1、图2的非水电解质二次电池(以下称为电池)1例如为锂离子二次电池,如图1所示,具有扁平的长方形的外观形状,在长度方向的一个端缘具备一对端子2、3。

[0019] 如图2所示,该电池1是将从箭头X(扁平面)方向观察呈长方形的发电元件4与电解质(图示省略)一起收纳到由2张层压膜形成的外壳体5的内部而成的电池。发电元件4由夹着隔膜43交替层叠的多个正极板41和负极板42形成,例如,包含3张负极板42、2张正极板41和它们之间的4张隔膜43。即,该例子中,负极板42位于发电元件4的最外层。但是,也可以为正极板41位于发电元件4的最外层的结构。需要说明的是,图2中的各部分的尺寸并不一定准确,其为了便于说明而进行了夸张。

[0020] 正极板41在从图1、图2的箭头X方向观察呈大致长方形的正极集电体41a的两面形成有正极活性物质层41b、41c。正极集电体41a例如由铝箔、铝合金箔、铜箔或镍箔等电化学稳定的金属箔构成。另外,正极活性物质层41b、41c如下形成:将包含例如镍酸锂(LiNiO_2)、锰酸锂(LiMnO_2)、尖晶石型锰酸锂(LiMn_2O_4)、或钴酸锂(LiCoO_2)等锂复合氧化物的正极活性物质和粘结剂混合,将所得混合物涂布于正极集电体41a的主表面,从而形成。这里,锂复合氧化物的过渡金属(Ni、Mn、Co)的一部分可以被Li、Mg、B、Al、V、Cr、Fe、Co、Ni、Mn、W或Ti等置换。作为粘结剂,可以使用聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、羧甲基纤维素、丁苯橡胶等。另外,正极活性物质层中可以添加包含乙炔黑、炭黑、石墨、纤维状碳等碳材料的导电助剂。

[0021] 负极板42在从图1、图2的箭头X方向观察呈大致长方形的负极集电体42a的两面形成有负极活性物质层42b、42c。负极集电体42a例如由铜箔、不锈钢箔或铁箔等电化学稳定的金属箔构成。负极活性物质层42b、42c如下形成:在例如无定形碳、难石墨化碳、易石墨化碳、石墨或用无定形碳覆盖的石墨等那样的、吸藏及释放锂离子的负极活性物质中混合粘结剂,将所得混合物涂布于负极集电体42a的主表面,从而形成。

[0022] 对于负极活性物质,粒径优选为 $0.1\mu\text{m}\sim 90\mu\text{m}$,BET比表面积优选为 $0.1\sim 10\text{m}^2/\text{g}$ 。作为粘结剂,可以使用聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、羧甲基纤维素、丁苯橡胶等。负极活性物

质层中可以添加包含乙炔黑、炭黑、石墨、纤维状碳等碳材料的导电助剂。

[0023] 负极集电体42a的长度方向的端缘的一部分以不具备负极活性物质层42b、42c的延长部40的形式延伸,该延长部40的前端部40a与负极端子3的外壳体5内侧的一个端部3a接合。负极集电体42a为多个时,将这些负极集电体42a的各延长部40的前端部40a以捆扎成一体的状态进行接合。

[0024] 在该接合中,例如可以举出:在将延长部40的前端部40a抵接于负极端子3的一个端部3a的状态下进行超声波接合(将超声波喇叭抵接于前端部40a进行接合)的方法。另外,图2中虽未示出,但同样地,正极集电体41a的长度方向的端缘的一部分以不具备正极活性物质层41b、41c的延长部(相当于延长部40;图示省略)的形式延长,该延长部的前端部与正极端子2的外壳体5内侧的一个端部接合。

[0025] 隔膜43具有防止正极板41和负极板42之间的短路、同时保持电解质的功能,例如由聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)等聚烯烃等构成的微多孔性膜形成。需要说明的是,作为隔膜43,不限于聚烯烃等的单层膜,也可以使用以聚乙烯膜夹持聚丙烯膜而成的三层结构的隔膜、层叠聚烯烃微多孔性膜和有机无纺布等而得到的隔膜。另外,也可以使用使二氧化硅、氧化铝、氧化镁、氧化锆、二氧化钛等无机颗粒附着在聚烯烃微多孔膜的单面或两面上而得到的隔膜,或使这些无机颗粒分散在聚烯烃膜中而得到的隔膜。或者,也可以为使耐热性树脂的多孔膜、颗粒附着在聚烯烃微多孔膜的单面或两面上而得到的隔膜。使上述颗粒附着在多孔膜的表面时,也可以使用正极或负极的说明中叙述过的粘结剂。

[0026] 将层叠有电极和隔膜的结构发电元件4与电解质一起收纳的外壳体5只要为薄膜状的物体就没有特别限定,如图2中将一部分放大表示那样,例如,由具有热熔接层51和金属层52和保护层53的三层结构的层压膜形成。中间的金属层52例如由铝箔形成,覆盖其内侧面的热熔接层51由能够进行热熔接的合成树脂例如聚丙烯(PP)形成,覆盖金属层52的外侧面的保护层53由耐久性优异的合成树脂、例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)形成。需要说明的是,也可以使用进一步具有多个层的层压膜。另外,前述的例子中,在金属层52的两面层叠有合成树脂层,但金属层52的外侧的合成树脂层并不一定是必须的,可以为仅在内侧表面具备合成树脂层的结构。层压膜的总厚度优选为0.05~0.8mm。

[0027] 对于外壳体5,一个例子中,形成如下结构:形成图2的配置于发电元件4的下表面侧的1张层压膜和配置于上表面侧的另一张层压膜的2张结构,将所述2张层压膜的周围的4边重叠,并且彼此进行了热熔接。图示例示出了2张结构的外壳体5。另外,另一个例子中,形成如下结构:外壳体5由1张比较大的层压膜形成,在折叠成2折的状态下在内侧配置发电元件4,在此基础上,将周围的3边重叠,并且彼此进行了热熔接。

[0028] 对于位于呈长方形的电池1的短边侧的一对端子2、3,在将外壳体5的层压膜热熔接时,在外壳体5内侧的一个端部(负极端子3的情况下为一个端部3a)分别接合有集电体41a、42a的延长部(集电体42a的情况下为延长部40)的状态下,外壳体5外侧的另一个端部(负极端子3的情况下为另一个端部3b)通过层压膜的接合面5a被引出至外部。然后,一对端子2、3的一个端部和另一个端部之间(负极端子3的情况下为一个端部3a和另一个端部3b之间)被外壳体5的层压膜的接合面5a所夹持,在其被夹持的夹持部分3c处进行封接。

[0029] 热熔接部和发电元件之间的距离在对外壳体内部进行了减压的状态下,优选例如为1~25mm。小于1mm时,无法自电极充分地隔开贮存液。超过25mm时,即使长时间使用,贮存

液中的添加剂也难以返回电极,难以获得本发明的效果。

[0030] <电解质的一例>

[0031] 作为电解质,没有特别限定,作为锂离子二次电池中通常使用的电解质,例如可以使用在有机溶剂中溶解有锂盐的非水电解质。作为有机溶剂,例如可以使用一种或组合使用两种以上的如下溶剂:碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯等。另外,作为锂盐,例如可以优选使用 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等。

[0032] 电解质量设为包含过剩电解质成分的量。这里,过剩电解质是指,从外壳体内存在的全部电解质的体积减去正极的孔隙体积、负极的孔隙体积及隔膜的孔隙体积的总和(以下称为发电元件的孔隙体积)所得的电解质量。该值为正值时,作为电解质量的倍率,超过发电元件的孔隙体积的1倍。作为本发明中的该值的例子,相对于电极41、42及隔膜43的孔隙体积的合计值(发电元件4的孔隙体积)超过1倍即可,优选以变为1.1倍~1.6倍的电解质量的方式进行设定,进一步优选倍率为1.2倍~1.6倍。在外壳体5内收纳有包含过剩电解质成分的电解质的状态下,从外壳体5的外侧对发电元件的扁平面进行加压时,过剩电解质向外壳体5内的发电元件4的周边部5b移动(例如沿与发电元件4的各电极等的层叠方向垂直的方向移动)而被贮存,能够提高本发明的效果。

[0033] <添加剂的一例>

[0034] 作为添加剂,只要在充电工序时由于负极活性物质(图2中负极活性物质层42b、42c)而还原分解、能够在活性面上形成来自添加剂的皮膜即可,可以应用各种添加剂,例如可以举出:碳酸亚乙烯酯(VC)、4-甲基碳酸亚乙烯酯、4,5-二甲基碳酸亚乙烯酯、4-乙基碳酸亚乙烯酯、4,5-二乙基碳酸亚乙烯酯、4-丙基碳酸亚乙烯酯、4,5-二丙基碳酸亚乙烯酯、4-苯基碳酸亚乙烯酯、4,5-二苯基碳酸亚乙烯酯、乙烯基碳酸亚乙酯(VEC)、二乙烯基碳酸亚乙酯、这些碳酸酯类的氢原子的一部分被氟原子取代而得到的化合物、丙磺酸内酯等磺内酯、链状或环状的磺酸酯、链状或环状的二磺酸酯等。其中,优选碳酸亚乙烯酯、乙烯基碳酸亚乙酯、二乙烯基碳酸亚乙酯、磺内酯、氟代碳酸亚乙酯。这些添加剂可以单独使用1种,或者组合2种以上使用。

[0035] 对于添加剂量,只要为在加压下的充电工序后(至少初次充电后)残留在外壳体5内的程度即可,可以适宜设定,例如,优选以变为电解质中的1重量%~7重量%的方式进行添加。由此,充电工序后(出厂时)的电解质中能够残留例如3000ppm以上的添加剂,推测通过之后的充电工序等而在负极活性物质上形成由膨胀造成的活性面时,充分形成来自添加剂的皮膜使得由膨胀造成的活性面不会露出,因此优选。

[0036] <制造步骤及充电工序的一例>

[0037] 电池1的制造步骤如下所述。首先,依次层叠负极板42、隔膜43和正极板41、隔膜43,构成发电元件4,对于负极板42的负极集电体42a的延长部40接合负极端子3的内侧端(一个端部3a)。同样地,对于正极板41的正极集电体41a的延长部40接合正极端子2的内侧端(相当于负极端子3的一个端部3a)。接着,一边用作为外壳体5的层压膜覆盖该发电元件4,一边以留出比较小的填充口的方式对周围的4边(折叠成2折的情况下为3边)进行热熔接。然后,通过填充口向外壳体5的内部填充包含过剩电解质成分的电解质和至少1种以上添加剂,对外壳体5内部进行减压,之后将填充口热熔接,将外壳体5制成密闭状态。由此,电

池1完成。

[0038] 接着,将完成的电池1装填到加压机构(加压架等)中,从外壳体5的外侧向电池的厚度方向加压,从而对发电元件的扁平面进行加压,使过剩电解质向外壳体5内的发电元件4的周边部5b移动并贮存,在该状态下,借助一对端子2、3在规定条件下施加电压,进行包括初次充电的充电工序,由此,将发电元件4的各电极间滞留的电解质中包含的添加剂还原分解,在负极活性物质层42b的负极活性物质表面形成来自添加剂的皮膜。这里,所谓初次充电是指最初的充电,例如,包括:在注液后,最初在电池的充电方向上流通规定电流,进行通电直至变为电池的使用电压范围内的规定电压;或者进行通电直至达到使用电压范围的最大电压;或者以电压变化阶段性上升的方式使电流变化进行通电;或者在中途暂时停止通电。

[0039] 然后,将电池1从加压机构取出,释放压力,使贮存在周边部5b的过剩电解质向例如发电元件4的各电极间移动。由此,推测例如在进行进一步的充电工序(至少初次充电及其以后的充电)的情况下,即使负极活性物质膨胀而产生由膨胀造成的活性面,过剩电解质中的添加剂也还原分解,附着于由膨胀造成的活性面而形成来自添加剂的皮膜,从而能得到本发明的效果。

[0040] 加压机构是以不损伤发电元件4、外壳体5的程度从外壳体5的外侧对电池进行加压的机构,只要是能够以使过剩电解质向发电元件4的周边部5b移动并贮存的程度进行加压的机构即可,可以应用各种形态的机构,例如如图3所示,从外壳体5的厚度方向对覆盖缓冲体60的2张加压板61进行挤压而加压(在图示箭头Y方向上加压)的单轴加压机构。作为缓冲体60,例如可以举出使用硅橡胶等具有弹性的高分子材料或布。作为加压板61,例如可以举出使用不锈钢制板等金属板,玻璃制板、树脂板或陶瓷制板等绝缘性固体板。

[0041] 例如图1、图2所示那样的结构的电池1中,为了以不损伤发电元件4、外壳体5的程度从外壳体5的外侧对电池进行加压,优选将加压力设定为约 $0.49 \times 10^{-2} \text{MPa}$ (0.05kgf/cm^2) ~ 约 $24.5 \times 10^{-2} \text{MPa}$ (2.5kgf/cm^2) 的范围。另外,在该加压力的范围内从外壳体5的外侧对电池进行加压时的电池的厚度相对于发电元件的层叠方向的厚度(以下称为厚度比率)为1.02倍~1.07倍左右。通过为这样的加压力、厚度,能够进一步本发明的效果。需要说明的是,此处所述的厚度比率的分母是不包含电解质时的发电元件单独的初始厚度,分子是将发电元件与电解质一起收纳到外壳体内的状态的电池的外形的厚度(包括外壳体厚度)。例如,发电元件内含有过剩的电解质的状态下,正负极板和隔膜的间隔变大,存在过剩部分越多厚度比率越大的倾向。

[0042] 另外,可以举出在初次充电时进行加压,在初次充电后的充电中也可以进行加压,例如,优选参考负极活性物质中由膨胀造成的活性面开始出现的时机而适宜进行加压。

[0043] 本实施方式中,将正极板和负极板夹着隔膜层叠而成的扁平的发电元件与包含过剩电解质成分的非水电解质和至少1种以上电解质添加剂一起收纳到由在金属层的至少内侧表面层叠有树脂层的层压膜形成的外壳体的内部,在从外壳体的外侧对发电元件的扁平面进行加压的状态下,至少进行了初次充电,因此,能够提高电池的各特性。或者,正极板和负极板夹着隔膜层叠而成的发电元件与包含过剩电解质成分的非水电解质和至少1种以上电解质添加剂一起收纳到由在金属层的至少内侧表面层叠有树脂层的层压膜形成的外壳体的内部,在导出端子的状态下密封外壳体,进行了至少包括初次充电的充电工序,在如此

得到的扁平的非水电解质二次电池中,使充电工序后的非水电解质中残留的电解质添加剂为3000ppm以上、并且非水电解质量为发电元件的孔隙体积的1.1倍~1.6倍,因此,能够提高电池的各特性。

[0044] 其理由尚不明确,认为有以下作用。推测在初次充电工序中,通过设为从外壳体的外侧对发电元件的扁平面进行加压的状态,能够预先使过剩电解质向发电元件的周边移动(例如相对于发电元件的各电极等的层叠方向在垂直方向上移动)并积存,由此与电极隔开,因此能够抑制该过剩电解质中包含的添加剂在初次充电时被用于还原分解,进而,积存在发电元件的周边的过剩电解质通过释放电池的加压,例如向发电元件的各电极间移动,之后,例如通过进行进一步的充放电而形成由膨胀造成的活性面的情况下,过剩电解质中的添加剂(积存在发电元件的周边的添加剂)被还原分解,对于由膨胀造成的活性面形成来自添加剂的皮膜。由此,可以认为,初次的充电时形成的来自添加剂的皮膜中例如产生裂纹等而新出现的由膨胀造成的活性面再次被来自添加剂的皮膜保护,因此电池的各特性提高。

[0045] <实施例>

[0046] 如下制作正极。使具有尖晶石结构的 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 粉末、锂·镍·钴·锰复合氧化物、作为粘结剂树脂的聚偏二氟乙烯、和作为导电助剂的炭黑粉末按照规定的比例均匀地分散在作为溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,制作浆料。将所得浆料涂布在作为正极集电体的厚度 $20\mu\text{m}$ 的铝箔上,然后使NMP蒸发,从而形成正极活性物质层。进而,通过压制正极活性物质层,在正极集电体的单面上涂布正极活性物质层。同样地,在另一面上也涂布活性物质层,得到正极。

[0047] 如下制作负极。使作为负极活性物质的用无定形碳覆盖的球状天然石墨粉末(平均粒径: $20\mu\text{m}$)和炭黑系导电助剂按照规定的比例均匀地分散在粘结剂的丁苯橡胶和羧甲基纤维素的水溶液中,制作浆料。将所得浆料涂布在作为负极集电体的厚度 $15\mu\text{m}$ 的铜箔上,然后使水蒸发,从而形成负极活性物质层。进而,通过压制负极活性物质层,制作在负极集电体的单面上涂布有负极活性物质层的负极。同样地,在另一面上也涂布活性物质层,得到负极。

[0048] 对于正极和负极,以留下未涂布活性物质的集电体延长部的方式裁切成规定尺寸,得到正极板、负极板。接着,在由聚乙烯和聚丙烯形成的隔膜的两面上,以活性物质层隔着隔膜重叠的方式交替层叠规定张数的上述负极和正极,得到发电元件。

[0049] 接着,对于负极板的负极集电体的延长部接合负极端子的内侧端(一个端部)。同样地,对于正极板的正极集电体的延长部接合正极端子的内侧端(一个端部)。边用作为外壳体的层压膜覆盖该发电元件,边以留下比较小的填充口的方式将周围的4边热熔接,然后向填充口注入下述所说明的电解质,对外壳体内部进行减压,之后将填充口热熔接,使外壳体为密闭状态。4边中的1边在导出正极端子和负极端子的状态下进行层压膜的热熔接。对于热熔接部和发电元件之间的距离,在端子导出边设为15mm、在除其以外的边设为5mm。

[0050] 作为电解质,使用在包含 1mol/L 的 LiPF_6 和碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯的混合溶剂(体积比3:7)的电解质中添加根据各试样确定的规定量的碳酸亚乙烯酯所得的电解质。如此,制作图1、图2所示结构的电池的试样S1~S7(实施例1~7)和试样P1、P2(比较例1、2),对于每个试样编号分别制作各3个试样(一部分试样为各2个),用于下述各评价。

[0051] 然后,各试样中,利用图3所示的加压机构(加压板61的材质为不锈钢)在各个试样条件下边从外壳体5的外侧对电池进行加压边进行初次充电(试样P1在不加压的条件下进行初次充电)。对于这样准备的电池试样,考察初次充电后的外壳体5内的电解质中添加剂残留量(ppm)、循环试验容量维持率(45℃的温度下进行500个循环试验后的容量维持率(%))、及保存试验电阻上升率(45℃的温度下放置16周后的电阻上升率(%))。

[0052] 需要说明的是,各试样的电解质量(相对于发电元件的孔隙体积的电解质量(倍率))、添加剂量(重量%)、加压力(MPa)、厚度比率(倍率)如表1所示。

[0053] [表1]

[0054]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	比较例1	比较例2
		试样 S1	试样 S2	试样 S3	试样 S4	试样 S5	试样 S6	试样 S7	试样 P1	试样 P2
条件	相对于发电元件的孔隙体积的电解质量(倍率)	1.35	1.35	1.35	1.2	1.2	1.6	1.6	2	1.5
	添加剂(重量%)	3	3	3	5	7	1.5	3	1	0
	加压力(MPa)	0.049	0.0049	0.245	0.245	0.127	0.098	0.0098	无加压	0.147
	相对于发电元件的厚度的电池的厚度比率(倍率)	1.03	1.05	1.02	1.02	1.03	1.03	1.07	1.21	1.03
试验结果	添加剂残留(ppm)	5400	3300	6259	4900	4000	3163	4745	920	0
	45℃的温度下进行500个循环试验后的容量维持率(%)	86	80	87	85	82	80	84	73	70
	45℃的温度下放置16周后的电阻上升率(%)	1.01	1.13	1.02	1.02	1.09	1.1	1.04	1.3	1.4

[0055] 如表1所示,比较例的试样P1、P2为循环试验容量维持率低且电阻上升率高的结果。推测这是因为:试样P1的情况下,虽然电解质量比较多(包含过剩电解质成分),但在不加压的条件下进行初次充电,因此,形成在发电元件内仍含有几乎全部的包含过剩成分的电解质的状态,电池厚度变厚,初次充电结束前几乎全部添加剂由于还原分解而被消耗(添加剂残留为920ppm、比较少),即使在负极活性物质的膨胀前的活性面上能够形成来自添加剂的皮膜,也几乎不会在负极活性物质膨胀后的由膨胀造成的活性面上形成来自添加剂的皮膜。另外,推测在试样P2的情况下,电解质内不包含添加剂,因此,即使边进行加压边进行初次充电,对于活性面也仅形成来自电解质的皮膜。

[0056] 另一方面,实施例的试样S1~S7与比较例的试样P1、P2相比,成为循环试验容量维持率高且保存试验电阻上升率被抑制得较低的结果。推测这是因为:电解质量比较多(包含过剩电解质成分),边进行加压边进行初次充电,因此,过剩电解质向外壳体5内的周边部5b移动,即使在初次充电后也有较多添加剂残留在周边部5b的电解质中(例如如试样S1~S7那样残留3000ppm以上),该残留的添加剂在初次充电后、或者循环试验中、高温保存试验中有效地发挥作用,对于包括由膨胀造成的活性面在内的活性面能够充分形成来自添加剂的皮膜。比较实施例的试样S1、S2、S3、S5之间,存在添加剂残留量越多循环特性越好、电阻上升率也越低的倾向,这也支持了上述的推测机理。

[0057] 需要说明的是,对于试样P1,与试样S1~S7同样地边加压边进行了初次充电,结果即使在初次充电后也有较多的添加剂残留在外壳体5内,其结果,确认了寿命特性提高。

[0058] 以上,针对本实施例进行了详细说明,但能够在本发明的技术构思的范围内进行

多种变更等对于本领域技术人员来说是显而易见的,这样的变更等当然也属于权利要求的范围。

[0059] 例如,上述例子中,示出了使用将规定张数的正负极板夹着隔膜交替层叠而成的扁平的发电元件的例子,但也可以使用扁平的卷绕型的发电元件。这种情况下,对包含过剩的电解质的发电元件的扁平面进行加压时,电解质在卷绕轴方向上被挤压,能够得到本发明的效果。

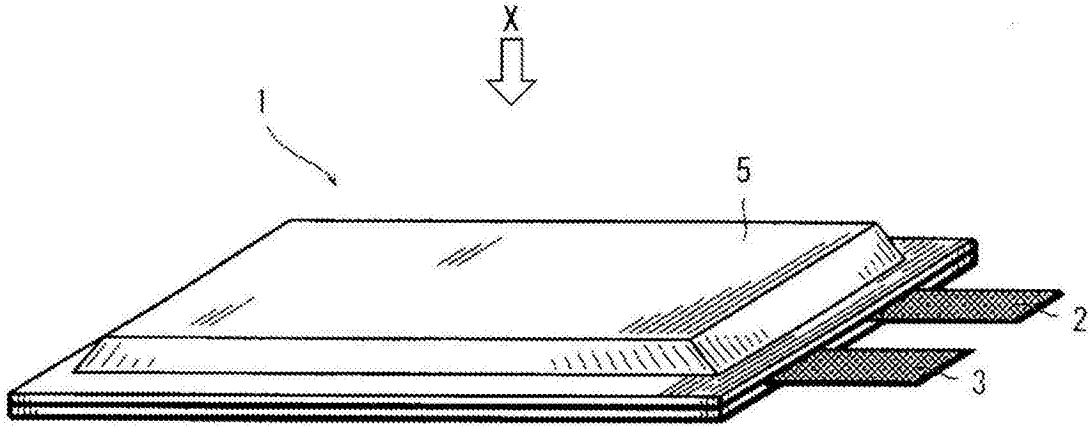


图1

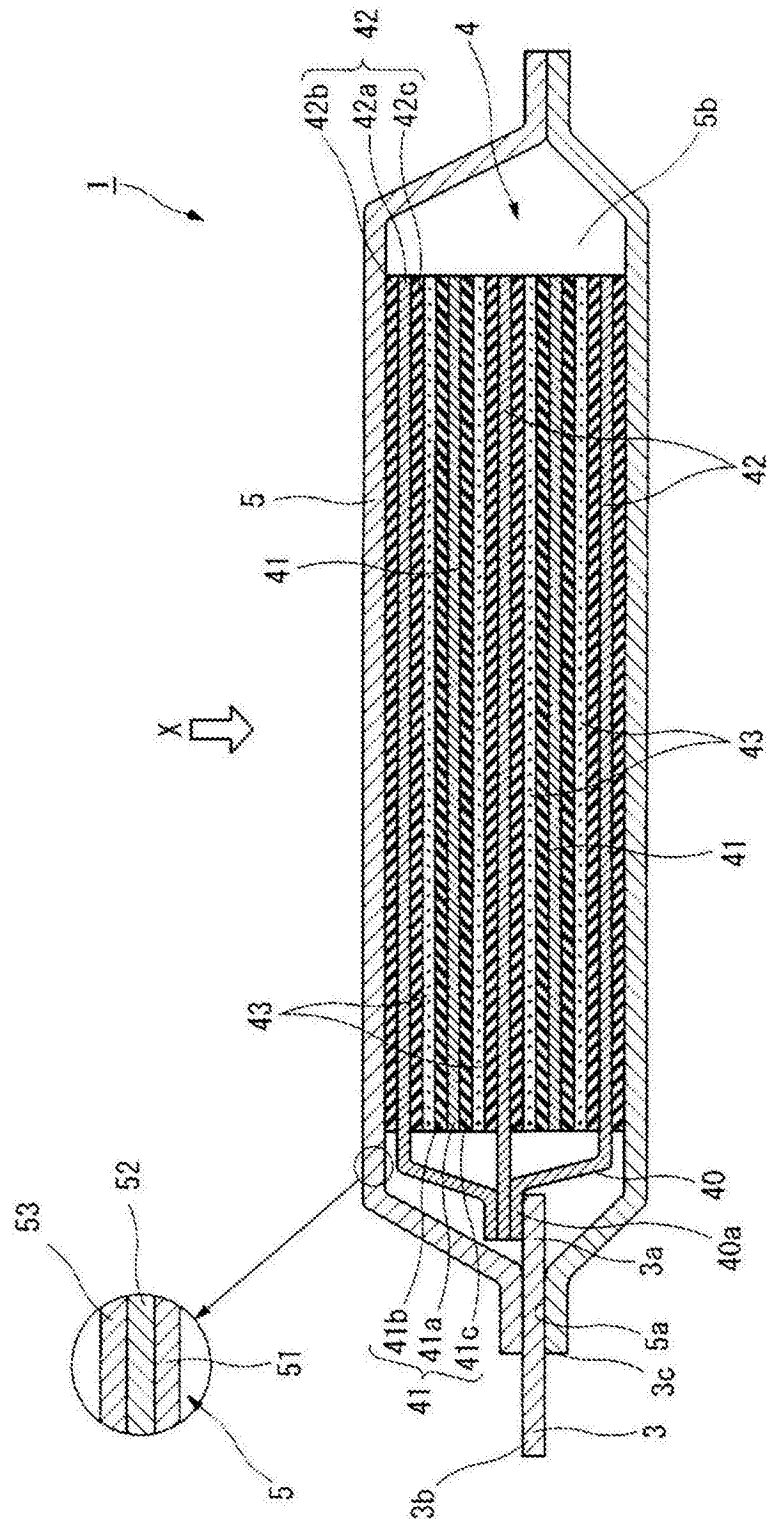


图2

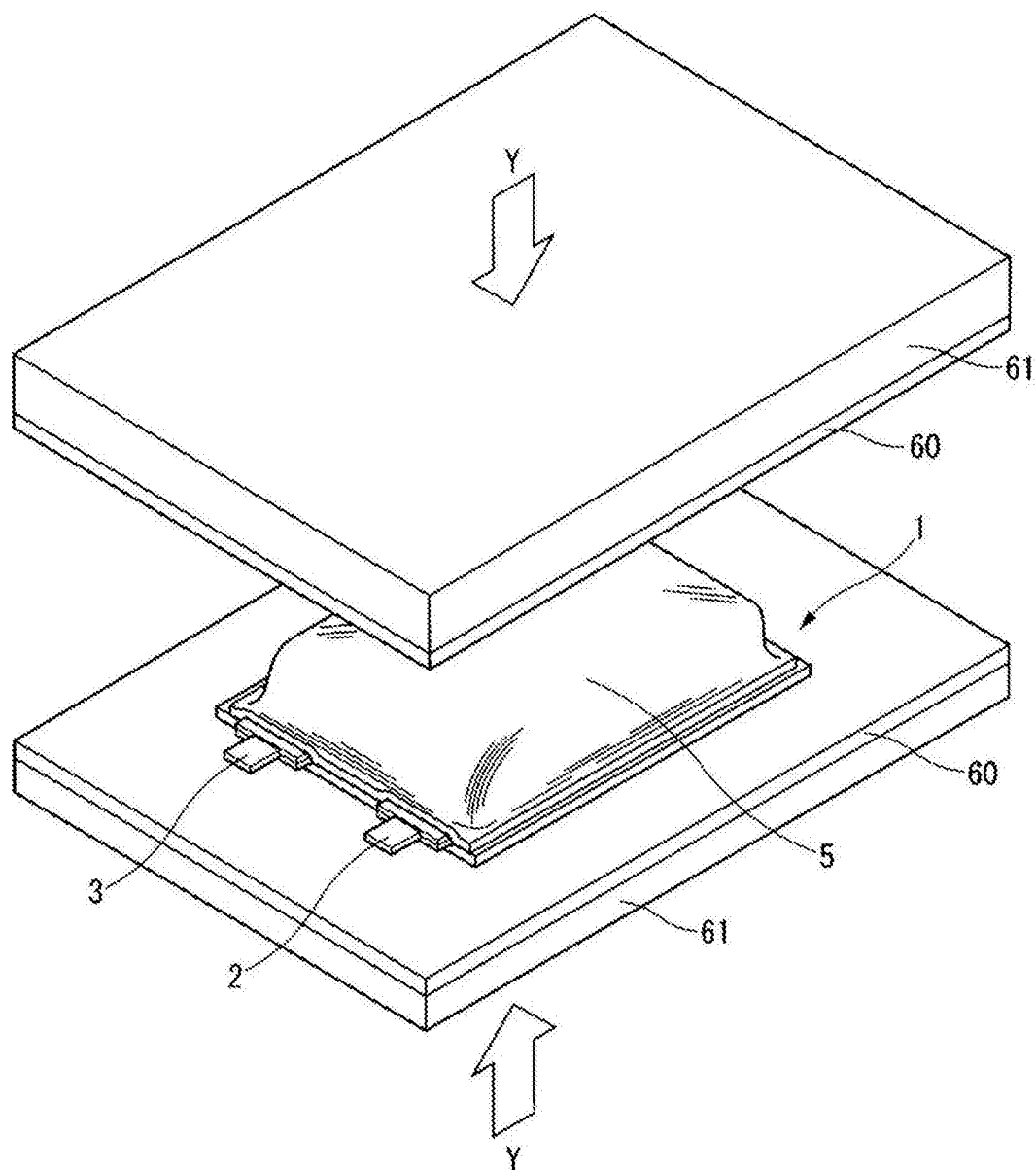


图3