



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106328934 B

(45)授权公告日 2019.06.11

(21)申请号 201610390286.8

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2016.06.03

H01M 4/525(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

H01M 4/505(2010.01)

申请公布号 CN 106328934 A

H01M 10/0567(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

(43)申请公布日 2017.01.11

审查员 贾小丽

(30)优先权数据

2015-131994 2015.06.30 JP

(73)专利权人 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 王玉玲 李雪春

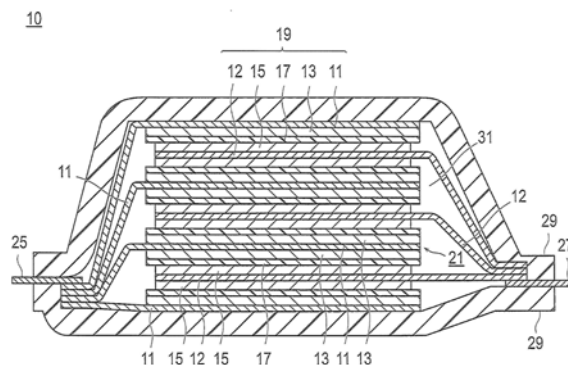
权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(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,其包含将正极活性物质层配置于正极集电体而成的正极、将负极活性物质层配置于负极集电体而成的负极和电解液,该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,该正极包含相对于该正极活性物质的重量为不足1%的碱成分,该电解液含有包含具有不饱和键的环状碳酸酯添加剂的添加剂,该具有不饱和键的环状碳酸酯添加剂相对于该添加剂的总摩尔量的摩尔比率为78%以下。



1. 一种锂离子二次电池,其包含:将正极活性物质层配置于正极集电体而成的正极、将负极活性物质层配置于负极集电体而成的负极、和电解液,

该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,

该正极包含相对于该正极活性物质的重量为不足1%的残留碱成分,

该电解液含有包含具有不饱和键的环状碳酸酯添加剂的添加剂,

在所述锂离子二次电池的初始充放电之后,该具有不饱和键的环状碳酸酯添加剂相对于该添加剂的总摩尔量的摩尔比率为78%以下,

烧成后的该正极活性物质层中LiOH量和 Li_2CO_3 量的总和为0.05重量%以下。

2. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池,其中,该具有不饱和键的环状碳酸酯添加剂相对于该添加剂的总摩尔量的摩尔比率为63%以下。

3. 根据权利要求1或2所述的锂离子二次电池,其中,该正极包含相对于该正极活性物质的重量为0.2%以下的碱成分。

4. 根据权利要求1或2所述的锂离子二次电池,其中,该具有不饱和键的环状碳酸酯添加剂为碳酸亚乙烯酯。

5. 根据权利要求1或2所述的锂离子二次电池,其中,该锂镍系复合氧化物为锂镍锰钴复合氧化物,

该锂镍锰钴复合氧化物以通式 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ 来表示且具有层状晶体结构,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。

6. 根据权利要求1或2所述的锂离子二次电池,其中,该正极含有相对于该锂镍系复合氧化物的重量为400ppm以下的水。

7. 根据权利要求1或2所述的锂离子二次电池,其中,该添加剂含有甲烷二磺酸亚甲酯。

锂离子二次电池

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请要求于2015年06月30日向日本特许厅提交的日本专利申请 2015-131994号的优先权,其全部内容以引用的方式并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及一种非水电解质电池,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及电动车等的汽车用的电池而被付诸实用化。作为此种车载电源用电池,使用锂离子二次电池。对锂离子二次电池要求同时具备输出特性、能量密度、容量、寿命及高温稳定性等各种特性。尤其为了改善电池寿命(循环特性及保存特性),而试图对电解液进行各种改良。

[0005] 例如在日本特开平11-283667号公报中提出了以下内容:出于防止在电池的高温保存下正极活性物质中所含有的锂锰系复合氧化物的晶体结构被破坏的目的,而使用含有碳酸丙烯酯和碳酸亚乙烯酯的电解液。日本特开平11-283667号公报的实施例公开了使用锂锰系复合氧化物作为正极活性物质、并且使用包含碳酸丙烯酯(或碳酸乙烯酯)、碳酸亚乙烯酯及碳酸二乙酯的非水电解液作为电解液。

[0006] 另外,从改善循环寿命等观点出发,作为正极活性物质,一直以来尝试了使用锂镍系复合氧化物。

发明内容

[0007] 本发明的实施方式的锂离子二次电池,包含将正极活性物质层配置于正极集电体而成的正极、将负极活性物质层配置于负极集电体而成的负极和电解液,该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,该正极包含相对于该正极活性物质的重量为不足1%的碱成分,该电解液含有包含具有不饱和键的环状碳酸酯添加剂的添加剂,该具有不饱和键的环状碳酸酯添加剂相对于该添加剂的总摩尔量的摩尔比率为78%以下。

附图说明

[0008] 图1为表示本发明的一个实施方式的锂离子二次电池的示意性剖视图。

具体实施方式

[0009] 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结构和装置。

[0010] 在使用含有锂镍系复合氧化物的正极活性物质的电池中,有时使用含有碳酸亚乙烯酯等具有不饱和键的环状碳酸酯作为添加剂的电解液。此时,存在产生主要含有二氧化

碳(CO₂)的气体的问题。认为这是由因制造方法而残留于锂镍系复合氧化物中的碳酸锂(Li₂CO₃)及氢氧化锂(LiOH)等碱性物质与添加剂的反应引起的。若在电池内产生气体,则产生电池的膨胀。其结果例如存在因电池的容量保持率降低而使电池的性能降低的风险。

[0011] 为此,本发明的目的在于,通过由使用作为正极活性物质的锂-镍系复合氧化物的锂离子二次电池抑制来自电解液的气体的产生而提高电池的放电容量保持率(循环特性及保存寿命)。

[0012] 本发明的实施方式的锂离子二次电池,包含将正极活性物质层配置于正极集电体而成的正极、将负极活性物质层配置于负极集电体而成的负极和电解液,该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。在此,正极包含相对于正极活性物质的重量为不足1%的碱成分。另外,电解液含有包含具有不饱和键的环状碳酸酯添加剂的添加剂,具有不饱和键的环状碳酸酯添加剂相对于添加剂的总摩尔量的摩尔比率为78%以下。

[0013] 根据本发明的锂离子二次电池,来自电解液的气体的产生被显著地降低,进而电池的放电容量保持率提高。

[0014] 以下对本发明的实施方式进行说明。本实施方式中的正极为薄板状或片状的电池构件。该构件具有将包含正极活性物质、粘合剂和根据需要加入的导电助剂的混合物涂布或轧制于金属箔等正极集电体后、经过干燥工序而形成的正极活性物质层。负极为薄板状或片状的电池构件。该构件具有将包含负极活性物质、粘合剂和根据需要加入的导电助剂的混合物涂布于负极集电体而形成的负极活性物质层。隔膜为膜状的电池构件。该构件通过将正极和负极隔离来确保负极与正极之间的锂离子的传导性。电解液为通过将离子性物质溶解于溶剂而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为电池的主构成构件的一个单元。该发电元件通常为包含隔着隔膜重叠(层叠)的正极和负极的层叠物。在本发明的实施方式涉及的锂离子二次电池中,该层叠体被浸渍于电解液中。

[0015] 本实施方式的锂离子二次电池,包含封装体和收纳于其内部的上述发电元件。优选将发电元件收纳于被密封后的封装体内部。在此,“密封”是指以发电元件不与外部空气接触的方式将其利用封装体材料加以包围。即,封装体具有可以在其内部收纳发电元件且能够被密封的袋形状。

[0016] 在此,正极活性物质层优选包含含有锂-镍系复合氧化物的正极活性物质。锂镍系复合氧化物为通式 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Me}_{(1-y)}\text{O}_2$ (在此,Me为选自Al、Mn、Na、Fe、Co、Cr、Cu、Zn、Ca、K、Mg及Pb中的至少1种以上的金属。)所示的、含有锂和镍的金属复合氧化物。

[0017] 在本实施方式中,正极活性物质层优选包含含有锂镍锰钴复合氧化物的正极活性物质。该锂镍锰钴复合氧化物以通式 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ 来表示,且具有层状晶体结构。在此,通式中的x满足 $1 \leq x \leq 1.2$ 的条件。y及z为满足 $y+z < 1$ 的关系的正数。y的值为0.5以下。予以说明,若锰的比例变大,则变得难以合成单相的复合氧化物。因此,优选满足 $1-y-z \leq 0.4$ 的关系。另外,若钴的比例变大,则成本变高。另外,容量也减少。因此,优选满足 $z < y$ 及 $z < 1-y-z$ 的关系。为了得到高容量的电池,特别优选满足 $y > 1-y-z$ 及 $y > z$ 的关系。

[0018] 在此,正极包含相对于正极活性物质的重量为不足1%的碱成分。碱成分为源自正极活性物质的制造且可以包含在正极活性物质中的碱性物质。作为碱成分的例子,可列举金属氢氧化物及金属碳酸盐。作为更具体的例子,可列举:在制造锂镍系复合氧化物时作为

原料使用的 LiOH 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 Li_2CO_3 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 及 NiCO_3 ；在制造锂镍钴锰复合氧化物时作为原料使用的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 CoCO_3 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 及 MnCO_3 。这些碱成分作为正极活性物质的过渡金属复合氧化物的原料。因此，这些成分不可避免地会残留在正极活性物质中。但是，作为可以减少这些成分的残留量的方法的例子，可列举：烧成温度、烧成时间或烧成气氛的调整；碱成分的使用量的调整；原材料种的选择； Li/Me （金属）比的调整；以及杂质除去工序的追加。这样，正极适合包含相对于正极活性物质的重量为不足1%的碱成分。进一步优选使正极包含相对于正极活性物质的重量为0.2%以下的碱成分。

[0019] 作为在本实施方式中使用的优选电解液的例子，可列举作为非水电解液的、包含碳酸二甲酯（以下称作“DMC”）、碳酸二乙酯（以下称作“DEC”）、碳酸二正丙酯、碳酸二叔丙酯、碳酸二正丁酯、碳酸二异丁酯及碳酸二叔丁酯等链状碳酸酯与碳酸丙烯酯（以下称作“PC”）及碳酸乙烯酯（以下称作“EC”）等环状碳酸酯的混合物。电解液通过在此种碳酸酯混合物中溶解六氟磷酸锂（ LiPF_6 ）、四氟硼酸锂（ LiBF_4 ）或高氯酸锂（ LiClO_4 ）等锂盐来得到。

[0020] 除上述成分以外，电解液还可以含有添加剂。作为在本实施方式中可以添加到电解液中的添加剂的例子，可列举包含硫的添加剂、具有不饱和键的环状碳酸酯添加剂及具有卤素的环状碳酸酯添加剂等。包含硫的添加剂在电池的充放电过程中被电化学性地分解而在后述的所有实施方式中所使用的电极的表面上形成被膜。由此，使电极的结构稳定化。作为此种添加剂的例子，可列举：甲烷二磺酸亚甲酯（以下，称作“MMDS”）、甲烷二磺酸亚乙酯及甲烷二磺酸亚丙酯等环状二磺酸酯；磺酸内酯等环状磺酸酯；以及亚甲基二苯磺酸酯、亚甲基二苯基甲烷磺酸酯及亚甲基二乙烷磺酸酯等链状磺酸酯。

[0021] 具有不饱和键的环状碳酸酯添加剂，在电池的充放电过程中形成正极以及负极的保护被膜。尤其可以防止上述的包含硫的添加剂对含有锂镍系复合氧化物的正极活性物质的攻击。作为具有不饱和键的环状碳酸酯添加剂的例子，可列举碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯基亚乙酯、甲基丙烯酸碳酸亚丙酯及丙烯酸碳酸亚丙酯。具有不饱和键的环状碳酸酯添加剂的例子特别优选为碳酸亚乙烯酯（以下，称作“VC”）。

[0022] 具有卤素的环状碳酸酯添加剂，在电池的充放电过程中形成正极以及负极的保护被膜。尤其可以防止上述的包含硫的添加剂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添加剂的例子，可列举氟代碳酸乙烯酯、二氟代碳酸乙烯酯、三氟代碳酸乙烯酯、氯代碳酸乙烯酯、二氯代碳酸乙烯酯及三氯代碳酸乙烯酯。具有卤素的环状碳酸酯添加剂的例子特别优选为氟代碳酸乙烯酯。

[0023] 在将添加剂加入到电解液时，以相对于电解液整体的重量为20重量%以下、优选15重量%以下、进一步优选10重量%以下的比例加入添加剂。在本实施方式中，具有不饱和键的环状碳酸酯添加剂相对于添加剂的总摩尔量的摩尔比率优选为78%以下。具有不饱和键的环状碳酸酯添加剂相对于添加剂的总摩尔量的摩尔比率特别优选为63%以下。

[0024] 可以在所有实施方式中使用的负极，包含配置于负极集电体的包含负极活性物质的负极活性物质层。负极优选具有将包含负极活性物质、粘合剂及根据情况添加的导电助剂的混合物涂布或轧制于包含铜箔等金属箔的负极集电体后、经过干燥工序而得的负极活性物质层。在各实施方式中，优选使负极活性物质包含石墨粒子和/或非晶质碳粒子。若使用包含石墨粒子和非晶质碳粒子两者的混合碳材料，则电池的再生性能提高。

[0025] 石墨为六方晶系六角板状晶体的碳材料。石墨有时被称作石墨或黑铅（graphite）

等。石墨优选具有粒子形状。另外,非晶质碳可以在局部具有与石墨类似的结构。在此,非晶质碳是指具有包含无规地形成网络的微晶体的结构且整体为非晶质的碳材料。作为非晶质碳的例子,可列举炭黑、焦碳、活性碳、碳纤维、硬碳、软碳及中孔碳。非晶质碳优选具有粒子形状。

[0026] 作为在负极活性物质层中根据情况使用的导电助剂的例子,可列举碳纳米纤维等碳纤维、乙炔黑及科琴黑等炭黑、活性炭、中孔碳、富勒烯类、及碳纳米管等碳材料。此外,负极活性物质层可以适当地包含增稠剂、分散剂及稳定剂等为了形成电极而通常所使用的添加剂。

[0027] 作为在负极活性物质层中所使用的粘合剂的例子,可列举:聚偏氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)及聚氟乙烯(PVF)等氟树脂;聚苯胺类、聚噻吩类、聚乙炔类及聚吡咯类等导电性聚合物;苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)、丁二烯橡胶(BR)、氯丁橡胶(CR)、异戊二烯橡胶(IR)及丙烯腈丁二烯橡胶(NBR)等合成橡胶;以及羧甲基纤维素(CMC)、黄原胶、瓜尔豆胶、果胶等多糖类。

[0028] 可以在所有实施方式中使用的正极,包含先前说明过的配置于正极集电体的包含正极活性物质的正极活性物质层。正极优选具有将包含正极活性物质、粘合剂及根据情况添加的导电助剂的混合物涂布或轧制于包含铝箔等金属箔的正极集电体后、经过干燥工序而得到的正极活性物质层。

[0029] 作为在正极活性物质层中根据情况使用的导电助剂的例子,可列举:碳纳米纤维等碳纤维;以及乙炔黑、科琴黑等炭黑、活性碳、石墨、中孔碳、富勒烯类及碳纳米管等碳材料。此外,在正极活性物质层中可以适当使用增稠剂、分散剂及稳定剂等为了形成电极而通常所使用的添加剂。

[0030] 作为在正极活性物质层中所使用的粘合剂的例子,可列举:聚偏氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)及聚氟乙烯(PVF)等氟树脂;聚苯胺类、聚噻吩类、聚乙炔类及聚吡咯类等导电性聚合物;苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)、丁二烯橡胶(BR)、氯丁橡胶(CR)、异戊二烯橡胶(IR)及丙烯腈丁二烯橡胶(NBR)等合成橡胶;以及羧甲基纤维素(CMC)、黄原胶、瓜尔豆胶及果胶等多糖类。

[0031] 予以说明,在本实施方式中,正极活性物质中所含有的水相对于锂镍系复合氧化物的重量的含量优选为400ppm以下。正极活性物质中可以包含的水会促进来自电解液添加剂的气体的产生。因此,优选使水分尽可能地降低。在处理正极活性物质的期间或正极的制造过程中无法完全防止因难以预料的事态而使水混入到正极活性物质中的情况。但是,若水的含量相对于锂镍系复合氧化物的重量为400ppm左右,则能够抑制气体产生的促进效果。

[0032] 在所有实施方式中所使用的隔膜,包含烯烃系树脂层。烯烃系树脂层为包含使用 α -烯烃的由聚合或共聚得到的聚烯烃的层。作为此种 α -烯烃的例子,可列举乙烯、丙烯、丁烯、戊烯及己烯。在实施方式中,该烯烃系树脂层优选为具有包含在电池温度上升时被闭塞的空孔的结构,即包含多孔或微多孔的聚烯烃的层。通过使烯烃系树脂层具有此种结构,从而即使万一电池温度上升,隔膜也会闭塞(关闭(shutdown)),可以斩断离子流。从发挥关闭效果的观点出发,非常优选使用多孔聚乙烯膜。隔膜可以根据情况具有耐热性微粒层。此时,耐热性微粒层是为了防止因电池发热而停止电池功能所设置的。该耐热性微粒层

包含具有耐热温度为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无机微粒。作为此种耐热性无机微粒的例子,可列举:二氧化硅、氧化铝(α -氧化铝、 β -氧化铝及 θ -氧化铝)、氧化铁、氧化钛、钛酸钡及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、云母及莫来石等矿物。这样,具有耐热性树脂层的隔膜通常被称作“陶瓷隔膜”。

[0033] 在此,使用附图对实施方式涉及的锂离子二次电池的构成例进行说明。附图表示锂离子二次电池的剖视图的一例。锂离子二次电池10包含负极集电体11、负极活性物质层13、隔膜17、正极集电体12及正极活性物质层15作为主要构成要素。在附图中,在负极集电体11的两面设有负极活性物质层13。在正极集电体12的两面设有正极活性物质层15。但是,也可以仅在各个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及隔膜17为一个电池的构成单位、即发电元件(图中为单电池19)。多个这样的单电池19隔着隔膜17层叠。从各负极集电体11延伸的延伸部被一并接合到负极引线25上。从各正极集电体12延伸的延伸部被一并接合到正极引线27上。予以说明,作为正极引线,优选使用铝板,作为负极引线,优选使用铜板。正极引线及负极引线可以根据情况具有由其他金属(例如镍、锡、焊料)或高分子材料形成的部分涂层。正极引线及负极引线分别被焊接到正极及负极上。这样包含所层叠的多个单电池的电池以使所焊接的负极引线25及正极引线27引出到外部的的方式被封装体29包装。向封装体29的内部注入电解液31。封装体29具有通过对2片重合的层叠体的周边部进行热熔接而得到的形状。

[0034] 实施例

[0035] <负极的制作:实施例及比较例>

[0036] 作为负极活性物质,使用具有 $3.4\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积的石墨粉末。将该石墨粉末、作为导电助剂的具有 $62\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积的炭黑粉末(以下,称作“CB”)、作为粘合剂树脂的羧甲基纤维素(以下,称作“CMC”)及苯乙烯丁二烯共聚物胶乳(以下,称作“SBR”)按照固体成分质量比CB:CMC:SBR=0.3:1.0:2.0的比例加以混合。将所得的混合物添加到离子交换水后,与离子交换水一起进一步搅拌。由此制备包含在水中均匀分散的这些材料的浆料。将所得的浆料涂布到作为负极集电体的厚度 $10\mu\text{m}$ 的铜箔上。接着,以 125°C 对电极加热10分钟,从而使水蒸发。由此形成负极活性物质层。进而,通过对负极活性物质层进行压制,从而制作具有涂布于负极集电体的单面上的负极活性物质层的负极。

[0037] <正极的制作:实施例1~3、比较例1~6及比较例8>

[0038] 按照使烧成后的LiOH量和 Li_2CO_3 量的总和达到1.0重量%以下的方式,将碳酸锂(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($\text{Mn}(\text{OH})_2$)以规定的摩尔比加以混合。将所得的混合物在干燥环境下以 750°C 烧成20小时。通过将该锂镍系复合氧化物加以粉碎,从而得到平均粒径 $9\mu\text{m}$ 的锂镍系复合氧化物(镍钴锰酸锂(NCM523、即镍:钴:锰=5:2:3、锂/金属比=1.04、BET比表面积 $22\text{m}^2/\text{g}$))。

[0039] 将以70:30(重量比)混合这样得到的锂镍系复合氧化物和锂锰氧化物(LiMn_2O_4)所得的混合氧化物、作为导电助剂的具有 $62\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积的CB及具有 $22\text{m}^2/\text{g}$ 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),按照固体成分质量比CB:GR:PVDF达到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,称作“NMP”)中。进而,向该混合物中添加相对于从上述混合物除去NMP后的固体成分100质量份为0.03

质量份的作为有机系水分捕捉剂的草酸酐(分子量90)。对包含该草酸酐的混合物实施30分钟行星方式的分散混合,由此制备包含均匀分散的这些材料的浆料。将所得的浆料涂布于作为正极集电体的厚度20 μm 的铝箔上。接着,以125 $^{\circ}\text{C}$ 对电极加热10分钟,从而使NMP蒸发。由此形成正极活性物质层。进而,对正极活性物质层进行压制,从而制作具有涂布于正极集电体的单面上的正极活性物质层。的正极。

[0040] <正极的制作:实施例4及比较例7>

[0041] 制作与实施例1等中使用的正极相比进一步降低了碱成分的正极。即,按照使烧成后的 LiOH 量和 Li_2CO_3 量的总和减少至0.05重量%以下的方式,调整碳酸锂(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($\text{Mn}(\text{OH})_2$)的摩尔比。进而,通过改变烧成条件,制作了正极活性物质。就正极的制作方法而言,利用与实施例1等相同的方法制作了正极。

[0042] <隔膜>

[0043] 使用包含采用氧化铝作为耐热微粒的耐热微粒层和由聚丙烯形成的厚度25 μm 的烯烃系树脂层的陶瓷隔膜。

[0044] <电解液>

[0045] 为了制备非水电解液,将碳酸乙烯酯(以下,称作“EC”)、碳酸二乙酯(以下,称作“DEC”)和碳酸甲乙酯(以下,称作“EMC”)以 $\text{EC}:\text{DEC}:\text{EMC}=30:60:10$ (体积比)的比例加以混合。在所得的非水溶剂中按照浓度达到0.9 mol/L 的方式溶解作为电解质盐的六氟磷酸锂(LiPF_6)。使用在所得的电解质溶液中溶解作为添加剂的环状二磺酸酯(甲烷二磺酸亚甲酯(MMDS))及碳酸亚乙烯酯(VC))所得的电解液。

[0046] <锂离子二次电池的制作>

[0047] 从如上述那样制作的各负极及正极切出各个规定尺寸的矩形。其中,在用于连接端子的未涂布部通过超声波焊接铝制的正极引线端子。

[0048] 同样,在负极板的未涂布部通过超声波焊接与正极引线端子相同尺寸的镍制负极引线端子。以使两活性物质层隔着隔膜重叠的方式在聚丙烯多孔隔膜的两面配置上述负极板和正极板,从而得到电极板层叠体。将2片铝层压体膜的除一个长边外的三边利用热熔接进行粘接,由此制作袋状的层压体封装体。在层压体封装体中插入上述电极层叠体。使注入到层压体封装体的电解液真空渗透至电极层叠体中。之后,在减压下将开口部通过热熔接进行密封。由此得到层叠型锂离子电池。使用该层叠型锂离子电池,进行数次高温老化,从而得到电池容量5Ah的层叠型锂离子电池。

[0049] <初始充放电>

[0050] 在环境温度25 $^{\circ}\text{C}$ 、1C电流及上限电压4.15V的条件下进行恒流恒压充电直至电池的剩余容量(以下,称作“SOC”)从0%到100%为止。接着,进行1C电流下的恒流放电直至SOC达到0%为止。

[0051] <添加剂VC残留量的测定>

[0052] 在进行锂离子二次电池的初始充放电后拆解的电池的、残留在电解液中的各添加剂的量,通过核磁共振法(NMR)来测定。VC相对于添加剂的总摩尔数的摩尔比分别如表1的记载所示。

[0053] <碱成分的含量测定>

[0054] 利用滴定法对正极活性物质中所含的碱成分的量进行测定。

[0055] <水分量的测定>

[0056] 利用卡尔·费歇尔 (Karl Fischer) 法对正极活性物质中所含的水分进行了测定。

[0057] <电池的电阻>

[0058] 为了测定电池电阻,准备了电池的剩余容量 (SOC) 为50%的电池。在25℃下且10A的条件下实施10秒钟恒流放电。测定放电结束时的电压,从而求得电池电阻。电池的体积按照JIS Z 8807“固体的密度及比重的测定法—基于液中称量法的密度及比重的测定方法”进行测定。

[0059] <保存特性试验>

[0060] 对残留在电解液中的各添加剂的量进行了测定后,利用与上述同样的步骤再度密封电池的封装体。在1C电流、上限电压4.15V的条件下对所制作的电池实施恒流恒压充电直至SOC达到100%为止。之后,将电池保管在45℃的恒温槽中,从而实施了保存试验。

[0061] 测定保存前后的放电容量及直流电阻。由测定值计算1C放电容量保持率及电池直流电阻上升率。

[0062] <气体产生量的测定>

[0063] 初始充放电后的电池的体积和保存试验后的电池的体积分别按照 JIS Z 8807“固体的密度及比重的测定法—基于液中称量法的密度及比重的测定方法”进行测定。在保存试验中,将SOC 100%的电池在45℃保存了20周。根据 (保存试验后的电池的体积) - (初始充放电后的电池的体积) 的计算式求得气体的产生量。

[0064] 【表1】

[0065]

	电池						气体产生量 (CC)	放电容量保持率 (%)	电池电阻上升率 (%)
	VC 摩尔比 (%)	相对于正极活性物质层重量的 LiOH 量 (%)	相对于正极活性物质层重量的 Li_2CO_3 量 (%)	相对于锂镍系复合氧化物的 LiOH 量 (%)	相对于锂镍系复合氧化物的 Li_2CO_3 量 (%)	相对于锂镍系复合氧化物的水分量 (%)			
实施例 1	70.5	0.053	0.058	0.08	0.08	390	3.6	90.7	11
实施例 2	62.2	0.053	0.058	0.08	0.08	385	0.1	90.2	14
实施例 3	46.0	0.054	0.060	0.08	0.09	384	0.1	91.5	10
实施例 4	44.1	0.005	0.050	0.02	0.20	295	0.0	93.5	0
比较例 1	81.2	0.053	0.058	0.08	0.08	375	3.9	86.0	21
比较例 2	87.7	0.055	0.058	0.08	0.08	384	4.2	85.4	23
比较例 3	93.5	0.052	0.054	0.07	0.08	388	4.7	84.8	25
比较例 4	81.3	1.022	0.057	1.46	0.08	380	8.9	84.5	38
比较例 5	81.1	0.053	1.050	0.08	1.50	370	10.5	82.8	44
比较例 6	81.5	0.105	0.112	0.15	0.16	900	20.2	82.6	56
比较例 7	79.7	0.003	0.030	0.02	0.19	300	4.2	91.8	2
比较例 8	62.2	1.018	0.060	—	—	383	6.3	85.2	27

[0066] 通过维持较低的电解液添加剂中VC的比例,且减少残留在正极活性物质中的碱成分的量,可以大致完全地抑制由电解液添加剂的氧化分解等所致的气体的产生(实施例1~

4)。这些电池在保存试验后也具有高放电容量保持率。该电池电阻的上升率也低。即,考虑添加剂的比例与残留在正极活性物质中的碱成分的量的平衡,由此可知:能够抑制源自电解液的气体产生量,并且可以使电池的寿命提高。作为产生此种效果的机制,认为:通过将添加剂的量及残留在正极活性物质中的碱成分的量调整为规定的范围,从而抑制正极界面生成物的氧化分解反应,并且有效地抑制在碱及水分的存在下被加速的、VC等环状碳酸酯的氧化分解反应及化学分解反应。认为在确保高放电容量的维持率及低电池电阻的上升率的同时,显著减少由添加剂及残留的碱成分引起的气体的产生量。尤其在实施例2~4中,残留的碱成分与其他实施例及比较例相比无变化。尽管如此,无论添加剂VC是否残留,气体产生量均大致为‘0CC’。由此可见本发明的效果显著。

[0067] 以上,对本发明的实施例进行了说明。但是,上述实施例不过是示出本发明的实施方式的一个例子,并不意味着要将本发明的技术范围限定为特定的实施方式或具体的构成。

[0068] 本发明的实施方式涉及的锂离子二次电池,可以为以下的第1~7的锂离子二次电池。

[0069] 关于上述第1的锂离子二次电池,其特征在于,其是在封装体内部包含发电元件的锂离子二次电池,所述发电元件包含将正极活性物质层配置于正极集电体而成的正极、将负极活性物质层配置于负极集电体而成的负极、隔膜和电解液,该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,该正极包含相对于该正极活性物质的重量为不足1%的碱成分,该电解液含有添加剂,将该添加剂的总摩尔量设为100时具有不饱和键的环状碳酸酯添加剂的摩尔比率为78%以下。

[0070] 关于上述第2的锂离子二次电池,是在上述第1的锂离子二次电池中,在该电解液中,将该添加剂的总摩尔量设为100时具有不饱和键的环状碳酸酯添加剂的摩尔比率为63%以下。

[0071] 关于上述第3的锂离子二次电池,是在上述第1或2的锂离子二次电池中,其包含相对于该正极活性物质的重量为0.2%以下的碱成分。

[0072] 关于上述第4的锂离子二次电池,是在上述第1~3中任一项的锂离子二次电池中,该具有不饱和键的环状碳酸酯添加剂为碳酸亚乙烯酯。

[0073] 关于上述第5的锂离子二次电池,是在上述第1~4中任一项的锂离子二次电池中,该正极活性物质层包含通式 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ 所示的具有层状晶体结构的锂镍锰钴复合氧化物作为正极活性物质。

[0074] 关于上述第6的锂离子二次电池,是在上述第1~5中任一项的锂离子二次电池中,该正极含有相对于作为该正极活性物质的锂镍系复合氧化物的重量为400ppm以下的水。

[0075] 关于上述第7的锂离子二次电池,是在上述第1~6中任一项的锂离子二次电池中,该添加剂含有甲烷二磺酸亚甲酯。

[0076] 出于示例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结构特征和/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示例进行了说明。

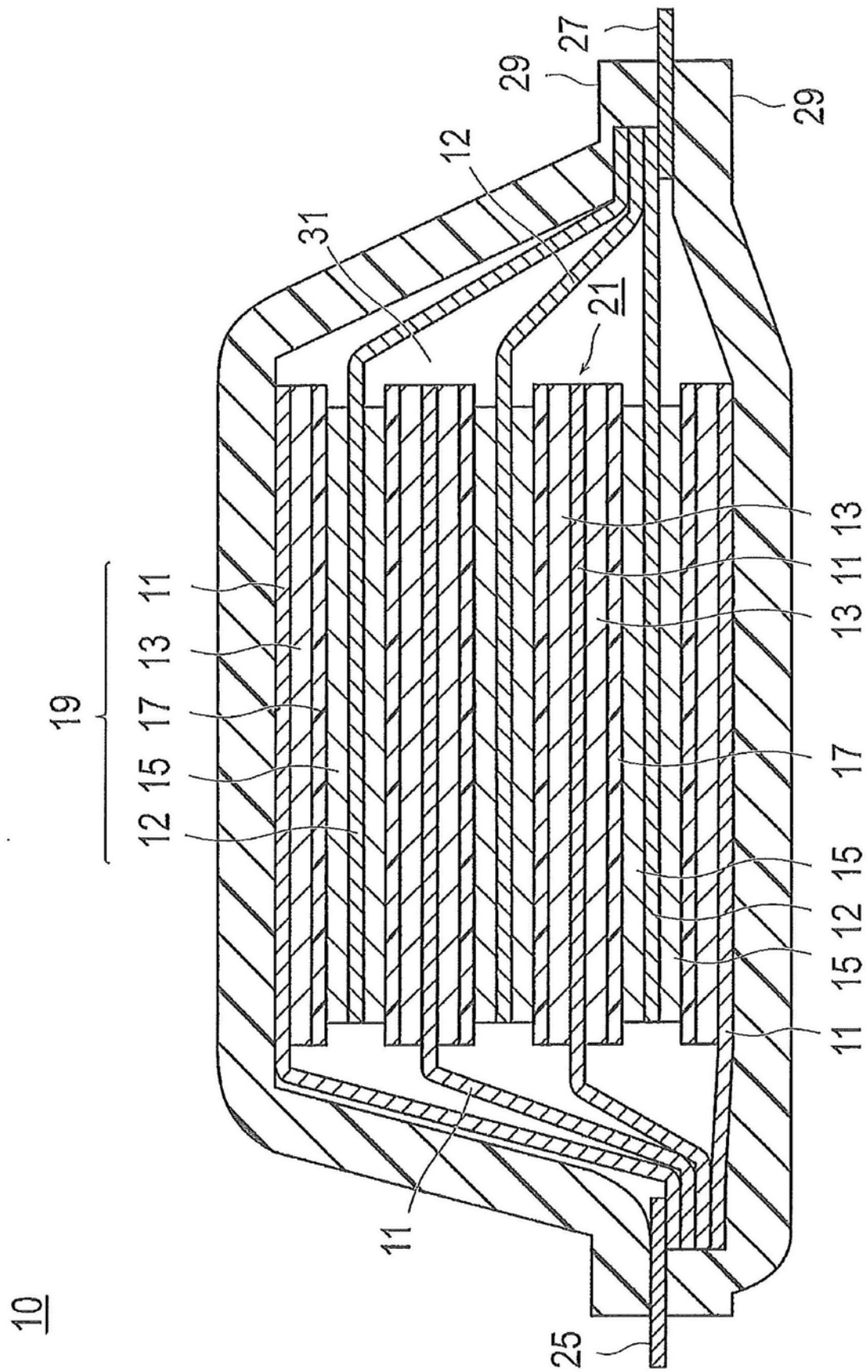


图1