(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118044021 A
(43)申请公布日 2024.05.14

(21)申请号 202280064852.X
(22)申请日 2022.09.22
(30)优先权数据
2021-162236 2021.09.30 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.03.26
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/035299 2022.09.22
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/054148 JA 2023.04.06
(71)申请人 松下知识产权经营株式会社
地址 日本大阪府
(72)发明人 宫前亮平 蚊野聪 近藤真一郎
(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
专利代理师 刘新宇 石宝方
(51)Int.Cl.
H01M 10/052(2006.01)
H01M 10/0568(2006.01)
H01M 50/40(2006.01)
H01M 50/414(2006.01)
H01M 50/431(2006.01)
H01M 50/451(2006.01)
H01M 50/463(2006.01)

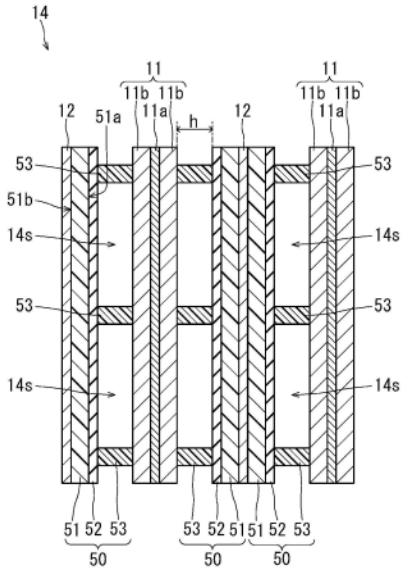
权利要求书1页 说明书16页 附图3页

(54)发明名称

锂二次电池

(57)摘要

所公开的锂二次电池包含正极(11)、负极(12)、配置在正极(11)与负极(12)之间的隔膜(50)、以及具有锂离子传导性的非水电解质。负极(12)是在充电时锂金属析出且在放电时锂金属溶解的电极。隔膜(50)包含基材(51)、耐热层(52)和隔离件(53)。耐热层(52)形成在从基材(51)的两个主面中选择出的至少1个主面上。隔离件(53)配置于比基材(51)和耐热层(52)靠正极(11)侧的位置。隔离件(53)的平均高度比基材的平均厚度和耐热层的平均厚度的合计大。



CN 118044021 A

1.一种锂二次电池,其中,

该锂二次电池包含正极、负极、配置在所述正极与所述负极之间的隔膜、以及具有锂离子传导性的非水电解质,

所述负极是在充电时锂金属析出且在放电时所述锂金属溶解的电极,

所述隔膜包含基材、耐热层和隔离件,

所述耐热层形成在从所述基材的两个主面中选择出的至少1个主面上,

所述隔离件配置于比所述基材和所述耐热层靠所述正极侧的位置,

所述隔离件的平均高度比所述基材的平均厚度和所述耐热层的平均厚度的合计大。

2.根据权利要求1所述的锂二次电池,其中,

所述耐热层形成在所述基材的所述两个主面中的靠所述正极侧的主面上,

所述隔离件形成在所述耐热层上。

3.根据权利要求1或2所述的锂二次电池,其中,

所述隔离件包含不使锂离子透过的非多孔质结构。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的锂二次电池,其中,

所述隔离件的面积为所述隔膜的面积的30%以下。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的锂二次电池,其中,

所述隔离件包含线状的凸部。

6.根据权利要求5所述的锂二次电池,其中,

所述线状的凸部为网格状的凸部。

7.根据权利要求5所述的锂二次电池,其中,

所述线状的凸部的平面形状是将多边形组合而成的形状。

8.根据权利要求5所述的锂二次电池,其中,

所述线状的凸部的平面形状为蜂窝状。

9.根据权利要求1至8中任一项所述的锂二次电池,其中,

构成所述隔离件的第1树脂的耐热性比构成所述基材的第2树脂的耐热性高。

10.根据权利要求1至9中任一项所述的锂二次电池,其中,

所述耐热层包含聚合物和无机颗粒。

11.根据权利要求10所述的锂二次电池,其中,

所述无机颗粒包含含锂的磷酸盐的第1颗粒。

12.根据权利要求11所述的锂二次电池,其中,

所述无机颗粒包含所述第1颗粒和除磷酸盐以外的第2颗粒,

所述耐热层包括包含所述第1颗粒的第1层和包含所述第2颗粒的第2层。

13.根据权利要求1至12中任一项所述的锂二次电池,其中,

所述非水电解质包含$LiBF_2(C_2O_4)$。

锂二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂二次电池。

背景技术

[0002] 非水电解质二次电池被用于个人电脑和智能手机等的ICT用途、车载用途、以及蓄电用途等用途。在这种用途中,对非水电解质二次电池要求进一步的高容量化。作为高容量的非水电解质二次电池,已知有锂离子电池。锂离子电池的高容量化例如可以通过并用石墨与硅化合物等合金活性物质作为负极活性物质而实现。然而,锂离子电池的高容量化逐渐达到极限。

[0003] 作为超过锂离子电池的高容量的非水电解质二次电池,锂二次电池(锂金属二次电池)是有希望的。在锂二次电池中,充电时锂金属在负极析出,该锂金属在放电时溶解于非水电解质中。对于锂二次电池,以往提出各种方案。

[0004] 专利文献1(国际公开第2020/066254号)公开了以下内容:“一种锂二次电池,其中,该锂二次电池具备:正极,其包括正极集电体和含有正极活性物质的正极复合材料层;负极,其包括与所述正极相对的负极集电体;隔膜,其配置于所述正极与所述负极之间;以及非水电解质,其具有锂离子传导性,所述正极活性物质包括含有锂和锂以外的金属M的复合氧化物,所述金属M至少包括过渡金属,在充电时锂金属在所述负极析出,在放电时所述锂金属从所述负极溶解,所述正极集电体的第1方向D1上的第1长度比与第1方向相交的第2方向D2上的第2长度小,以在所述正极与所述负极之间形成收纳所述锂金属的空间的方式在所述正极与所述隔膜之间设置隔离件,能够以在3个部位以上经过所述隔离件的方式沿着所述第1方向D1绘制直线SL。”

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2020/066254号

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 目前,谋求锂二次电池的特性的进一步的提高。本发明的目的之一在于,提供特性(例如安全性)更高的锂二次电池。

[0010] 用于解决问题的方案

[0011] 本发明的一技术方案涉及一种锂二次电池。该锂二次电池包含正极、负极、配置在所述正极与所述负极之间的隔膜、以及具有锂离子传导性的非水电解质,所述负极是在充电时锂金属析出且在放电时所述锂金属溶解的电极,所述隔膜包含基材、耐热层和隔离件,所述耐热层形成在从所述基材的两个主面中选择出的至少1个主面上,所述隔离件配置于比所述基材和所述耐热层靠所述正极侧的位置,所述隔离件的平均高度比所述基材的平均厚度和所述耐热层的平均厚度的合计大。

[0012] 发明的效果

[0013] 根据本发明,能够得到特性(例如安全性)更高的锂二次电池。

[0014] 将本发明的新特征记载于所附的权利要求书,本发明涉及结构和内容这两者,与本发明的其他目的和特征一起,根据参照附图的以下的详细的说明,能进一步充分理解。

附图说明

[0015] 图1是示意性表示本发明的实施方式的锂二次电池的一个例子的纵剖视图。

[0016] 图2是示意性表示图1所示的锂二次电池的局部的剖视图。

[0017] 图3是表示隔离件的图案的一个例子的俯视图。

[0018] 图4是图3的局部放大图。

[0019] 图5是表示隔离件的图案的另一个例子的俯视图。

具体实施方式

[0020] 以下,举例说明本发明的实施方式,但本发明的实施方式不限于以下说明的例子。在以下的说明中,有时会示例具体的数值、材料,但只要能够实施本公开的发明,则也可以应用其他的数值、其他的材料。在该说明书中,“数值A～数值B”这一记载包含数值A和数值B,可以读作“数值A以上且数值B以下”。在以下的说明中,在关于特定的物性、条件等的数值而示例了下限和上限的情况下,只要下限不为上限以上,就可以对所示例的下限中的任一个与所示例的上限中的任一个任意进行组合。

[0021] (锂二次电池)

[0022] 本发明的一个实施方式的锂二次电池(以下,有时称作“锂二次电池(L)”。)包含正极、负极、配置在正极与负极之间的隔膜、以及具有锂离子传导性的非水电解质。负极是在充电时锂金属析出且在放电时锂金属溶解的电极。隔膜包含基材、耐热层和隔离件。耐热层形成在从基材的两个主面中选择出的至少1个主面上。隔离件配置于比基材和耐热层靠正极侧的位置。隔离件的平均高度比基材的平均厚度和耐热层的平均厚度的合计大。

[0023] 在该说明书中,在要素A之上形成有要素B的形态包含在要素A之上直接形成有要素B的形态和在要素A之上隔着其他要素形成有要素B的形态。

[0024] 锂二次电池(L)也被称作锂金属二次电池。在这种电池的负极中,充电时锂金属析出,放电时锂金属溶解。具体而言,负极至少具有负极集电体,锂金属析出到负极集电体上。

[0025] 在锂二次电池(L)中,额定容量的例如70%以上通过锂金属的析出和溶解而显现。充电时和放电时的负极中的电子移动主要是由于负极中的锂金属的析出和溶解。具体而言,充电时和放电时的负极中的电子移动(在别的观点中为电流)的70%～100%(例如80%～100%、90%～100%)是由于锂金属的析出和溶解。即,本发明的负极与充电时和放电时的负极中的电子移动主要是由于负极活性物质(石墨等)对锂离子的吸储和释放引起的负极不同。

[0026] 以下,有时将正极、负极和隔膜统称作“电极组”。正极、负极和隔膜可以以在正极与负极之间配置隔膜的方式卷绕。在形成卷绕型的电极组的情况下,使用带状的正极、带状的负极和带状的隔膜。或者,正极、负极和隔膜也可以层叠。例如,可以是,平坦的正极、平坦的负极和平坦的隔膜层叠。即,电极组可以为卷绕型的电极组,也可以为层叠型的电极组。

[0027] 在锂二次电池(L)中,正极与负极之间的空间通过隔离件来确保。隔离件配置于隔膜中的正极侧,在正极的表面形成空间。充电时,锂金属在负极的表面析出。由于析出的锂金属,而隔膜中的没有隔离件的部分向正极侧移动。由于不存在隔离件的部分成为空间,因此,在该部分,隔膜(基材和耐热层)能够向正极侧移动。因此,能够抑制在反复充放电时电极组膨胀。另外,在锂二次电池(L)中,在负极的表面存在基材或耐热层。因此,能够抑制锂金属以粗糙的状态析出。因此,能够抑制负极的膨胀。

[0028] 并且,锂二次电池(L)的隔膜包含形成于基材的表面的耐热层。通过该耐热层,能够抑制在电极组的温度过度上升时基材的收缩。若基材收缩,则由此使得正极和负极容易短路,因此,电极组的温度容易进一步上升。通过使隔膜包含耐热层,能够抑制基材的收缩,因此能够抑制电极组的进一步的温度上升。

[0029] 并且,隔膜包含隔离件。发明人研究的结果,新发现:隔离件不仅在极板间确保空间,而且通过与耐热层组合来抑制电极组的过度的温度上升的效果也飞跃性地提升。本发明基于该新的见解。

[0030] 通过组合耐热层和隔离件而得到上述效果的理由目前尚不明确。但是,耐热层对于基材的热收缩的抑制效果有可能由于隔离件而显著增大。

[0031] 另外,当在正极上配置了隔离件的情况下,隔离件覆盖正极表面,因此,正极活性物质对于锂离子的授受被局部地阻碍。其结果是,有时招致电池容量的降低。与此相对,在锂二次电池(L)中在隔膜上形成有隔离件,因此能够避免上述那样的问题。即,根据锂二次电池(L),能够兼顾电极组的膨胀的抑制和高电池容量的维持,而且能够抑制异常时的电池的温度上升。

[0032] 通过将耐热层配置于正极侧,能够抑制基材因氧化反应而劣化。另一方面,通过将耐热层配置于负极侧,能够抑制基材因还原反应而劣化。

[0033] 若由隔离件形成的空间配置于负极表面,则在充放电时,锂金属在负极的表面自由地析出、溶解。其结果是,有时容易发生枝晶导致的短路或者容易发生负极的表面积的增加所导致的副反应的增加。副反应的增加会招致容量维持率的降低。另一方面,在锂二次电池(L)中,由于将隔离件配置于正极侧,因此,在负极的表面未配置有由隔离件形成的空间。因此,根据锂二次电池(L),能够实现较高的可靠性和较高的容量维持率。

[0034] 隔膜包含至少1个耐热层。耐热层可以形成在基材的两个主面中的靠正极侧的主面上,也可以形成在靠负极侧的主面上,还可以形成在两个主面各自之上。隔离件可以形成在耐热层上,也可以在不隔着耐热层的情况下形成在基材上。例如,隔膜可以具有基材/耐热层/隔离件、耐热层/基材/隔离件、或耐热层/基材/耐热层/隔离件这样的结构。在这些结构中,隔离件配置于正极侧。即,隔膜以隔离件与正极相对的方式配置。在一个例子中,耐热层形成在基材的两个主面中的靠正极侧的主面上,隔离件形成在耐热层上。通过在耐热层上形成隔离件,从而基材的热收缩的抑制效果变得特别高。

[0035] (基材)

[0036] 对于基材,使用具有离子透过性和绝缘性的多孔性片。在多孔性片的例子中,包含多孔质膜、机织布、无纺布等。隔膜的材质并无特别限定,可以为高分子材料。在高分子材料的例子中,包含聚烯烃树脂、聚酰胺树脂、纤维素等。在聚烯烃树脂的例子中,包含聚乙烯、聚丙烯以及乙烯与丙烯的共聚物等。基材根据需要可以包含添加剂。作为添加剂,可列举出

无机填料等。对于基材,也可以使用作为锂二次电池的隔膜使用的片材。

[0037] (隔离件)

[0038] 隔离件可以包含树脂(例如绝缘性树脂),也可以包含树脂和颗粒。隔离件可以仅由树脂构成,也可以由树脂和颗粒构成。隔离件中的树脂的比例可以为10体积%以上、30体积%以上或50体积%以上,也可以为100体积%以下或80体积%以下。隔离件中的颗粒的含有率可以低于耐热层中的颗粒的含有率。

[0039] 作为树脂材料,例如可列举出聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚四氟乙烯等含氟树脂、偏氟乙烯-四氟乙烯共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物等含氟橡胶、苯乙烯-丁二烯共聚物或其氢化物、丙烯腈-丁二烯共聚物或其氢化物、甲基丙烯酸酯-丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、丙烯腈-丙烯酸酯共聚物、乙丙橡胶、聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯等橡胶类、乙基纤维素、甲基纤维素、羟乙基纤维素、羧甲基纤维素等纤维素衍生物、丙烯酸-甲基丙烯酸共聚物等丙烯酸树脂、聚苯醚、聚砜、聚醚砜、聚苯硫醚、聚醚酰亚胺、聚酰亚胺、全芳香族聚酰胺(芳族聚酰胺)等聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚丙烯腈、聚乙烯醇、聚醚、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚酯、聚烯烃、有机硅树脂、聚氨酯树脂、三聚氰胺树脂、尿素树脂、环氧树脂。

[0040] 在上述树脂材料中,作为不使锂离子透过的材料,优选为聚酰亚胺、聚偏二氟乙烯、丙烯腈-丙烯酸酯共聚物等,也可以使用聚酰亚胺。由这些树脂材料形成的一定高度以上的非多孔质的隔离件是不使锂离子透过的层。隔离件的平均高度可以为耐热层的平均厚度的3倍以上、5倍以上或10倍以上,也可以为100倍以下、30倍以下或20倍以下。

[0041] 颗粒可以是无机颗粒,也可以是有机颗粒。其中,可列举出绝缘性的金属氧化物、金属氢氧化物、金属氮化物、金属碳化物、金属硫化物等无机颗粒。作为金属氧化物,可列举出氧化铝(Alumina、勃姆石)、氧化镁、氧化钛(二氧化钛)、氧化锆、氧化硅(二氧化硅)等作为优选的材料。作为金属氢氧化物,可列举出氢氧化铝等。作为金属氮化物,可列举出氮化硅、氮化铝、氮化硼、氮化钛等。作为金属碳化物,可列举出碳化硅、碳化硼等。作为金属硫化物,可列举出硫酸钡等。另外,也可以使用铝硅酸盐、层状硅酸盐、钛酸钡、钛酸锶等矿物。其中,优选的是使用氧化铝、二氧化硅、二氧化钛等。

[0042] 颗粒的平均粒径无特别限定,可以为0.1μm以上或0.5μm以上,也可以为10μm以下、5μm以下或2μm以下。平均粒径能够通过以下的方法进行测定。首先,使用电子显微镜拍摄隔离件在隔膜的厚度方向上的截面,得到截面的图像。接下来,对该图像进行二值化等图像处理来确定颗粒部分。接下来,求出具有与各颗粒的截面的面积相同的面积的圆的直径(圆当量直径),能够将求出的圆当量直径的算数平均作为平均粒径。算数平均例如能够根据100个以上的颗粒求出。需要说明的是,极板和隔膜所包含的其他颗粒的平均粒径也能够通过相同的方法求出。

[0043] 在隔离件包含树脂材料和颗粒的情况下,隔离件中的颗粒的含有率优选为50体积%以下。由此,易于确保隔离件的充分的强度。

[0044] 隔离件的平均高度Hs比基材的平均厚度Tb和耐热层的平均厚度Tt的合计Tw大。平均高度Hs与合计Tw的比Hs/Tw大于1,可以为1.5以上、2以上或3以上。比Hs/Tw可以为10以下、8以下、5以下或4以下。通过使该比为1.5以上,尤其能够降低电极组的膨胀率。另外,通过增高隔离件,从而隔离件的强度变高,因此过热时的基材收缩的抑制效果变高。其结果是,尤其能够抑制电极组的过度的温度上升。

[0045] 平均高度Hs能够通过以下的方法进行测定。首先,使用电子显微镜拍摄隔膜在隔膜的厚度方向上的截面,得到截面的图像。接下来,在该图像中,选择隔离件中的任意的20个部位,测定该部位处的隔离件的高度。接下来,对测得的20个部位的高度进行算数平均,将得到的平均值作为平均高度Hs。平均厚度Tb和平均厚度Tt也能够通过相同的步骤来测定。

[0046] 基材的平均厚度Tb可以为5μm以上或10μm以上,也可以为30μm以下或20μm以下。耐热层的平均厚度Tt可以为1μm以上或2μm以上,也可以为5μm以下或3μm以下。隔离件的平均高度Hs可以为10μm以上或20μm以上,也可以为100μm以下、50μm以下、40μm以下或30μm以下。这些高度和厚度也会根据正极和负极的结构而变化,能够采用在此所例示的范围以外的数值。需要说明的是,为了使由隔离件形成的极板之间的间隔尽量恒定,隔离件通常形成为高度尽量恒定。

[0047] 隔离件优选包含不使锂离子透过的非多孔质结构。这样的隔离件能够通过在形成隔离件时在不成为多孔质的条件下形成而实现。需要说明的是,在该说明书中,“不使锂离子透过”是指,不使对电池的特性、形状造成影响的量透过,包含视为实质上不透过的量的锂离子在隔离件内移动的情况。

[0048] 隔离件的面积S1可以为隔膜的面积S0的30%以下。根据该范围,能够充分地确保锂金属析出的空间。需要说明的是,面积S1和面积S0分别是从隔离件侧观察隔膜时的各自的面积。面积S1与面积S0的比S1/S0也可以为0.20以下(20%以下)或0.10以下,也可以为0.03以上(3%以上)或0.05以上。通过使该比为0.05以上(5%以上),能够提高抑制电极组的过度的温度上升的效果。

[0049] 隔离件可以包含线状的凸部和/或点状的凸部。线状的凸部在1个观点中为脊状的凸部。从提高抑制电极组的过度的温度上升的效果的方面考虑,隔离件优选包含线状的凸部,也可以仅由线状的凸部构成。

[0050] 在隔离件包含线状的凸部的情况下,该线状的凸部的宽度可以为100μm以上或200μm以上,也可以为2000μm以下或1000μm以下。

[0051] 线状的凸部可以是网格状的凸部。通过设为网格状,从而基材收缩的抑制效果变高,因此能够提高抑制电极组的过度的温度上升的效果。或者,隔离件也可以包含配置为条纹状的多个线状的凸部。

[0052] 线状的凸部的平面形状可以是将多边形组合而成的形状。在网格状的形状的一个例子中,包含以共有边的方式将多边形组合而成的形状。在多边形中,包含三角形、四边形、六边形等。也可以将不同种类的多边形组合。线状的凸部的平面形状也可以是蜂窝状。根据蜂窝状的凸部,如针对网格状的凸部进行说明的那样,能够提高抑制电极组的过度的温度上升的效果。

[0053] 隔离件的优选的一个例子满足以下的条件(1)~(3)中的至少一者,优选满足两者或全部。在满足以下的条件的情况下,能够均衡地实现锂金属析出的空间的确保和电极组的过度的温度上升的抑制。

[0054] (1)面积S1与面积S0的比S1/S0为0.30以下。比S1/S0也可以处于上述的范围。

[0055] (2)隔离件包含线状的凸部,该线状的凸部的宽度为2000μm以下。该凸部的宽度也可以处于上述的范围。

[0056] (3)隔离件包含线状的凸部,该线状的凸部以恒定的图案反复形成于正极与负极之间的区域中。该图案可以为网格状的图案(例如蜂窝状的图案)。

[0057] 构成隔离件的第1树脂的耐热性优选比构成基材的第2树脂的耐热性高。在此,耐热性高是指,第1树脂的分解温度或熔点比第2树脂的分解温度或熔点高。需要说明的是,第1树脂和第2树脂可以分别包含多种树脂。

[0058] (耐热层)

[0059] 耐热层可以包含聚合物(以下,有时称作"聚合物(PL)"。)和无机颗粒。无机颗粒可以包含含锂的磷酸盐的第1颗粒,也可以进一步包含除磷酸盐以外的第2颗粒。耐热层是可使锂离子透过的层。

[0060] 构成第1颗粒的磷酸盐可以是选自由磷酸锂(Li_3PO_4)、磷酸氢二锂(Li_2HPO_4)和磷酸二氢锂(LiH_2PO_4)构成的组中的至少1种。在这些当中,从抑制异常时的电池的发热的效果较高的方面考虑,优选为磷酸锂。

[0061] 第1颗粒的平均粒径可以处于0.1μm~1.0μm的范围(例如0.1μm~0.5μm的范围、0.1μm~0.2μm的范围、0.1μm~0.19μm的范围)。第1颗粒的平均粒径可以为0.1μm以上或0.15μm以上。第1颗粒的平均粒径也可以为1.0μm以下、0.5μm以下、0.3μm以下或0.2μm以下。通过使该平均粒径为0.1μm以上,能够确保电解液浸透所需的充分的孔隙。从能够形成第1颗粒的高密度的层的观点出发,优选使该平均粒径为1.0μm以下。

[0062] 对于聚合物(PL),能够使用具有比隔膜的基材的主成分的耐热性高的耐热性的聚合物。聚合物(PL)优选包含选自由芳香族聚酰胺、芳香族聚酰亚胺和芳香族聚酰胺酰亚胺构成的组中的至少一种。它们作为耐热性较高的聚合物(从别的观点出发为高分子或树脂)是已知的。从耐热性的观点出发,优选为芳族聚酰胺、即间位系芳族聚酰胺(间位系全芳香族聚酰胺)和对位系芳族聚酰胺(对位系全芳香族聚酰胺)。优选的一个例子的聚合物(PL)是间位系芳族聚酰胺。对于聚合物(PL),也可以使用公知的芳香族聚酰胺、芳香族聚酰亚胺和芳香族聚酰胺酰亚胺。

[0063] 在芳香族聚酰胺(聚合物(PL))的例子中,包含使具有芳香族骨架的单体缩聚而形成的聚合物,该聚合物在重复单元中包含酰胺键。在芳香族聚酰胺(例如全芳香族聚酰胺)的例子中,包含间位系芳香族聚酰胺(例如间位系全芳香族聚酰胺)和对位系芳香族聚酰胺(例如对位系全芳香族聚酰胺)。全芳香族聚酰胺也被称作芳族聚酰胺。

[0064] 第2颗粒(无机颗粒)的优选的一个例子是由在电池的异常发热时不熔融和分解的绝缘性的无机化合物构成的颗粒。第2颗粒可以是通常用作无机填料的无机颗粒。在第2颗粒的材料的例子中,包含氧化物、氧化物水合物、氢氧化物、氮化物、碳化物、硫化物等,它们也可以含有金属元素。第2颗粒的平均粒径可以为0.2μm以上且2μm以下。

[0065] 在氧化物和氧化物水合物的例子中,包含氧化铝、勃姆石、氧化镁、氧化钛、氧化锆、氧化硅、氧化钇、氧化锌等。在氮化物的例子中,包含氮化硅、氮化铝、氮化硼、氮化钛等。在碳化物的例子中,包含碳化硅、碳化硼等。在硫化物的例子中,包含硫酸钡等。作为氢氧化物的例子,包含氢氧化铝等。

[0066] 另外,第2颗粒的材料也可以为沸石等多孔质铝硅酸盐、滑石等层状硅酸盐、钛酸钡($BaTiO_3$)、钛酸锶($SrTiO_3$)等。从绝缘性和耐热性等的观点出发,作为第2颗粒的材料,可以使用选自由氧化铝、勃姆石、滑石、氧化钛和氧化镁构成的组中的至少一种。

[0067] 第2颗粒的平均粒径也可以处于针对第1颗粒的平均粒径示例的范围。

[0068] 无机颗粒也可以包含上述第1颗粒和除磷酸盐以外的第2颗粒。在该情况下,耐热层可以包括包含第1颗粒的第1层和包含第2颗粒的第2层。采用该结构,尤其能够提高抑制电极组的过度的温度上升的效果。需要说明的是,耐热层也可以仅由第1层构成或仅由第2层构成。

[0069] 第1层和第2层可以层叠于基材的两个主面中的靠正极侧的主面,也可以层叠于靠负极侧的主面,还可以层叠于不同的主面。例如,隔膜可以具有基材/第1层/第2层/隔离件、基材/第2层/第1层/隔离件、第1层/第2层/基材/隔离件或者第2层/第1层/基材/隔离件这样的层叠构造。或者,第1层和第2层可以配置于基材的不同的主面。例如,隔膜可以具有第1层/基材/第2层/隔离件、或者第2层/基材/第1层/隔离件这样的层叠构造。隔膜以隔离件与正极相对的方式配置。即,隔离件配置于比基材和耐热层靠正极侧的位置。

[0070] 第1层可以包含第1颗粒作为主成分。第1层中的第1颗粒的含有率可以处于50质量%～99质量%的范围,也可以处于85质量%～99质量%的范围,还可以处于90质量%～98质量%的范围。该含有率可以为50质量%以上、70质量%以上、85质量%以上或90质量%以上。该含有率也可以为99质量%以下、98质量%以下或95质量%以下。若为这些范围,则第1颗粒具有充分的表面积,在高温时易于使锂非活性化。

[0071] 第1层可以包含除第1颗粒以外的固体成分。例如,第1层可以包含粘结材料、除第1颗粒以外的无机物(例如无机颗粒)、聚合物(PL)等。

[0072] 在第1层包含粘结材料的情况下,第1层中的粘结材料的含有率可以处于1质量%～15质量%的范围,也可以处于2质量%～10质量%的范围。第1层中的粘结材料的含有率可以为1质量%以上或2质量%以上。第1层中的粘结材料的含有率也可以为15质量%以下或10质量%以下。

[0073] 第1层所包含的粘结材料无特别限定,包含聚烯烃(聚乙烯、聚丙烯、乙烯与α-烯烃的共聚物等)、含氟树脂(聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、聚氟乙烯等)、含氟橡胶(偏二氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物等)、苯乙烯-丁二烯共聚物和其氢化物、丙烯腈-丁二烯共聚物和其氢化物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物和其氢化物、N-乙烯基乙酰胺。

[0074] (第2层)

[0075] 如上述那样,第2层包含除第1颗粒(磷酸盐的颗粒)以外的第2颗粒。需要说明的是,第2层可以包含第1颗粒,也可以不包含第1颗粒。

[0076] 第2层优选包含聚合物(PL)。第2层中的聚合物(PL)的含有率优选处于50质量%～100质量%的范围(例如80质量%～100质量%、90质量%～100质量%的范围)。第2层可以仅由聚合物(PL)构成。

[0077] 第2层可以包含第2颗粒作为主成分。第2层中的第2颗粒的含有率可以处于50质量%～99质量%的范围(例如85质量%～99质量%的范围)。另外,在该情况下,第2层可以包含粘结材料。在粘结材料的例子中,能够使用在第1层的说明中示例的粘结材料。第2层中的第2颗粒的含有率能够为50质量%以上、70质量%以上、85质量%以上或90质量%以上。该含有率也可以为99质量%以下、98质量%以下或95质量%以下。

[0078] 第1层和第2层的厚度可以分别独立地处于0.2μm～10μm的范围(例如1μm～8μm的

范围、2μm～4μm的范围、4μm～10μm的范围)。例如,可以是,第1层的厚度处于0.2μm～10μm的范围,第2层的厚度处于0.2μm～10μm的范围。第1层的厚度可以为0.2μm以上,也可以为0.3μm以上,还可以为0.5μm以上,优选为1μm以上,进一步优选为2μm以上,进一步优选为3μm以上,进一步优选为4μm以上。第1层的厚度也可以为10μm以下、8μm以下或7μm以下、5μm以下。第2层的厚度可以为0.2μm以上,也可以为0.3μm以上,还可以为0.5μm以上,优选为1μm以上,进一步优选为2μm以上,进一步优选为3μm以上,进一步优选为4μm以上。第2层的厚度也可以为10μm以下、8μm以下或7μm以下、5μm以下。在第1层和第2层中的至少一者的厚度为0.2μm以上的情况下,从抑制异常时的电池温度的上升的观点出发是有利的。在第1层和第2层中的至少一者的厚度为10μm以下的情况下,从电池的电特性的观点出发是有利的。

[0079] 在耐热层包含第1颗粒的情况下,尤其能够抑制异常时的电池的温度上升。其机理目前并不明确。作为1种可能性,认为是:在电池温度异常上升时,第1颗粒和负极的锂金属发生反应,从而锂金属的表面的反应性降低。

[0080] 优选的一个例子的隔膜可以满足以下的条件(K1),也可以进一步满足以下的条件(K2)和/或(K3)。通过满足以下的条件,尤其能够抑制电极组的过度的温度上升。

[0081] (K1)隔离件包含选自由聚偏二氟乙烯、丙烯腈-丙烯酸酯共聚物和聚酰亚胺构成的组中的至少一种树脂。

[0082] (K2)耐热层包含选自由全芳香族聚酰胺、聚偏二氟乙烯和N-乙烯基乙酰胺构成的组中的至少一种树脂。在该情况下,耐热层优选包含磷酸盐的颗粒。

[0083] (K3)基材包含聚烯烃(聚乙烯、聚丙烯等)作为主成分(含有率:50质量%以上)。

[0084] (隔膜的形成方法)

[0085] 隔膜的制作方法无特别限定,可以通过以下的方法来制作。首先,准备基材。对于基材,可以使用市售的基材。接下来,在基材上形成耐热层。

[0086] 耐热层的形成方法无特别限定,可以用以下的方法形成。首先,通过将耐热层的成分和液体成分(分散介质)混合,从而形成浆料(或涂布液)。接下来,将该浆料(或涂布液)涂布于基材而形成涂膜,之后使涂膜干燥。如此一来能够形成耐热层。在浆料(或涂布液)的形成中使用的液体成分无特别限定。在该液体成分的例子中,包含N-甲基-2-吡咯烷酮等。需要说明的是,在耐热层包含第1层和第2层的情况下,对于各个层,通过上述方法形成即可。

[0087] 耐热层的形成中的各工序无特别限定,能够应用公知的方法。例如,浆料(或涂布液)的涂布可以通过使用棒涂机的方法等公知的方法来进行。另外,干燥可以通过基于加热的干燥、自然干燥等公知的方法来进行。

[0088] 隔离件形成在耐热层上或基材上。隔离件的形成方法无特别限定,可以通过以下的方法形成。首先,通过将隔离件的成分和液体成分混合来制备浆料或涂布液。接下来,将浆料或涂布液涂布于要形成隔离件的部分,之后进行干燥。如此一来,能够形成隔离件。在液体成分的例子中,包含N-甲基-2-吡咯烷酮等。浆料或涂布液的涂布可以使用分配器等来进行,也可以使用凹版印刷、喷墨印刷和丝网印刷等公知的印刷法来进行。另外,干燥可以通过基于加热的干燥、自然干燥等公知的方法来进行。通过如上这样做,能够得到隔膜。

[0089] 以下,具体地说明锂二次电池(L)的各构成要素的例子。需要说明的是,以下说明的构成要素是例示,本实施方式的锂二次电池(L)的构成要素不限定于以下的构成要素。对于本实施方式中除特征性的部分以外的构成要素,可以使用公知的构成要素。对于隔膜,其

如上述那样,因此省略重复说明。

[0090] [负极]

[0091] 负极包含负极集电体。在锂二次电池(L)中,因充电而锂金属在负极集电体上析出。更具体而言,非水电解质所包含的锂离子因充电而在负极集电体上接收电子而成为锂金属,并在负极集电体上析出。在负极集电体上析出的锂金属因放电而作为锂离子溶解于非水电解质中。需要说明的是,非水电解质所包含的锂离子既可以源自添加于非水电解质中的锂盐,也可以是由于充电而自正极活性物质供给的,还可以是这两者。

[0092] 对于负极集电体,能够使用导电性片。在电极组为卷绕型的情况下,使用带状的导电性片。在导电性片的例子中,包含导电性薄膜、金属箔等。

[0093] 导电性片的表面可以为平滑。由此,充电时,源自正极的锂金属变得容易在导电性片上均等地析出。平滑是指,导电性片的最大高度粗糙度Rz为20μm以下。导电性片的最大高度粗糙度Rz可以为10μm以下。最大高度粗糙度Rz依据JIS(Japanese Industrial Standard:日本工业标准)B 0601:2013测定。

[0094] 负极集电体(导电性片)的材质只要为除锂金属和锂合金以外的导电性材料即可。导电性材料可以为金属、合金等金属材料。导电性材料优选不与锂反应的材料。更具体而言,优选不与锂形成合金和金属间化合物的任意者的材料。这种导电性材料例如可列举出铜(Cu)、镍(Ni)、铁(Fe)、和包含这些金属元素的合金、或者基面优先暴露的石墨。作为合金,可列举出铜合金、不锈钢(SUS)等。从具有较高的导电性的方面考虑,优选为铜和/或铜合金。负极集电体的厚度无特别限定,可以处于5μm~300μm的范围。

[0095] 可以在负极集电体的表面形成负极复合材料层。负极复合材料层例如通过将包含石墨等负极活性物质的糊剂涂布于负极集电体的表面的至少一部分而形成。其中,从实现超过锂离子电池的高容量的锂二次电池的观点出发,负极复合材料层的厚度以锂金属能在负极中析出的方式充分薄地设定。

[0096] 负极可以包含负极集电体和配置在负极集电体上的片状的锂金属或锂合金。即,在负极集电体,可以预先设置包含锂金属的基底层(锂金属或锂合金的层)。锂合金除了锂以外,还可包含铝、镁、铟、锌等元素。通过预先设置该基底层,在充电时锂金属析出到该基底层之上,从而能够进一步有效地抑制枝晶状的析出。基底层的厚度并无特别限定,例如可以为5μm~25μm的范围。

[0097] [正极]

[0098] 正极例如具备正极集电体和由正极集电体支承的正极复合材料层。正极复合材料层例如包含正极活性物质、导电材料和粘结材料。正极复合材料层可以仅形成于正极集电体的单面,也可以形成于两面。正极例如通过如下方式得到:在正极集电体的两面涂布包含正极活性物质、导电材料和粘结材料的正极复合材料浆料,使涂膜干燥后进行压延。

[0099] 正极活性物质为吸储和释放锂离子的材料。作为正极活性物质,例如可列举出含锂的过渡金属氧化物、过渡金属氟化物、聚阴离子、氟化聚阴离子、过渡金属硫化物等。其中,在制造成本廉价、平均放电电压高的方面,优选含锂的过渡金属氧化物。

[0100] 作为含锂的过渡金属氧化物中所含的过渡金属元素,可列举出Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、W等。含锂的过渡金属氧化物可以包含一种过渡金属元素,也可以包含两种以上的过渡金属元素。过渡金属元素可以为Co、Ni和/或Mn。含锂的过渡金属氧化物根

据需要可以包含1种以上的典型元素。作为典型元素,可列举出Mg、Al、Ca、Zn、Ga、Ge、Sn、Sb、Pb、Bi等。典型元素可以为Al等。

[0101] 在含锂的过渡金属氧化物中,有时包含Co、Ni和/或Mn作为过渡金属元素、包含Al作为任意成分,具备具有层状构造的岩盐型的晶体结构的复合氧化物在得到高容量的方面优选。在该情况下,在锂二次电池中,正极和负极所具有的锂的合计量mLi与正极所具有的除锂以外的金属M的量mM的摩尔比:mLi/mM例如可以设定为1.1以下。

[0102] 导电材料例如为碳材料。作为碳材料,可列举出炭黑、乙炔黑、科琴黑、碳纳米管和石墨等。

[0103] 作为粘结材料,例如可列举出氟树脂、聚丙烯腈、聚酰亚胺树脂、丙烯酸类树脂、聚烯烃树脂、橡胶状聚合物等。作为氟树脂,可列举出聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯等。

[0104] 正极集电体只要为导电性片即可。作为导电性片,利用箔、薄膜等。可以在正极集电体的表面涂布碳材料。

[0105] 作为正极集电体(导电性片)的材质,例如可列举出包含Al、Ti、Fe等的金属材料。金属材料可以为Al、Al合金、Ti、Ti合金、Fe合金等。Fe合金可以为不锈钢(SUS)。正极集电体的厚度无特别限定,可以处于5μm～300μm的范围。

[0106] [非水电解质]

[0107] 具有锂离子传导性的非水电解质例如包含非水溶剂、溶解于非水溶剂的锂离子和阴离子。非水电解质可以为液态,可以为凝胶状。

[0108] 液态的非水电解质通过使锂盐溶解于非水溶剂而制备。锂盐通过溶解于非水溶剂中,从而生成锂离子和阴离子。

[0109] 凝胶状的非水电解质包含锂盐和基质聚合物、或者包含锂盐、非水溶剂和基质聚合物。作为基质聚合物,例如使用吸收非水溶剂并凝胶化的聚合物材料。作为聚合物材料,可列举出氟树脂、丙烯酸类树脂、聚醚树脂等。

[0110] 作为锂盐或阴离子,可以使用锂二次电池的非水电解质中利用的公知的物质。具体而言,可列举出BF_4^-、ClO_4^-、PF_6^-、$CF_3SO_3^-$、$CF_3CO_2^-$、酰亚胺类的阴离子、草酸盐络合物的阴离子等。作为酰亚胺类的阴离子,可列举出$N(SO_2CF_3)_2^-$、$N(C_mF_{2m+1}SO_2)_x(C_nF_{2n+1}SO_2)_y^-$(m和n各自独立地为0或1以上的整数,x和y各自独立地为0、1或2,满足x+y=2。)等。草酸盐络合物的阴离子可以含有硼和/或磷。作为草酸盐络合物的阴离子,可列举出双草酸硼酸根阴离子、$BF_2(C_2O_4)^-$、$PF_4(C_2O_4)^-$、$PF_2(C_2O_4)_2^-$等。非水电解质可以单独包含这些阴离子,也可以包含两种以上。

[0111] 从抑制锂金属呈枝晶状析出的观点出发,非水电解质优选至少包含草酸盐络合物的阴离子。通过草酸盐络合物的阴离子与锂的相互作用,锂金属容易以细的颗粒状均匀地析出。因此,变得容易抑制锂金属的局部析出。也可以组合草酸盐络合物的阴离子与其他阴离子。其他阴离子可以为PF_6^-和/或酰亚胺类的阴离子。

[0112] 非水电解质可以包含$LiBF_2(C_2O_4)$(二氟草酸硼酸锂)作为溶质(锂盐)。

[0113] 作为非水溶剂,例如可列举出酯、醚、腈、酰胺、或它们的卤素取代物。非水电解质可以单独包含这些非水溶剂,也可以包含两种以上。作为卤素取代物,可列举出氟化物等。

[0114] 作为酯,例如可列举出碳酸酯、羧酸酯等。作为环状碳酸酯,可列举出碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、氟代碳酸亚乙酯(FEC)等。作为链状碳酸酯,可列举出碳酸二甲酯(DMC)、碳酸

甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯等。作为环状羧酸酯,可列举出γ-丁内酯、γ-戊内酯等。作为链状羧酸酯,可列举出乙酸乙酯、丙酸甲酯、氟代丙酸甲酯等。

[0115] 作为醚,可列举出环状醚和链状醚。作为环状醚,可列举出1,3-二氧戊环、4-甲基-1,3-二氧戊环、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃等。作为链状醚,可列举出1,2-二甲氧基乙烷、二乙醚、乙基乙烯基醚、甲基苯基醚、苄基乙基醚、二苯基醚、二苄基醚、1,2-二乙氧基乙烷、二乙二醇二甲基醚等。

[0116] 非水电解质中的锂盐的浓度例如为0.5mol/L以上且3.5mol/L以下。可以将非水电解质中的阴离子的浓度设为0.5mol/L以上且3.5mol/L以下。另外,可以将非水电解质中的草酸盐络合物的阴离子的浓度设为0.05mol/L以上且1mol/L以下。

[0117] 非水电解质可以包含添加剂。添加剂可以在负极上形成覆膜。源自添加剂的覆膜通过形成于负极上,从而变得容易抑制枝晶的生成。作为这种添加剂,例如可列举出碳酸亚乙烯酯、FEC、碳酸乙烯基乙酯(VEC)等。

[0118] 以下,参照附图具体地说明本实施方式的锂二次电池(L)的一个例子。对于以下说明的一个例子的锂二次电池的构成要素,能够应用上述构成要素。另外,以下说明的一个例子的构成要素能够基于上述记载进行变更。另外,也可以将以下说明的事项应用于上述实施方式。另外,在以下说明的锂二次电池中,可以省略对于本发明的锂二次电池而言不是必须的构成要素。需要说明的是,在以下的图中,为了容易理解,变更了构成要素的比例尺。

[0119] (实施方式1)

[0120] 图1是示意性表示实施方式1的锂二次电池的一个例子的纵剖视图。图1所示的圆筒形的锂二次电池10包含圆筒形的电池外壳、收纳于电池外壳内的卷绕式的电极组14和非水电解质(未图示)。电池外壳包含作为有底圆筒形的金属制容器的外壳主体15和将外壳主体15的开口部封口的封口体16。在外壳主体15与封口体16之间配置有垫片27。利用垫片27来确保电池外壳的密闭性。在外壳主体15内,在电极组14的卷绕轴方向的两端部分别配置有绝缘板17、18。

[0121] 外壳主体15例如具有从外侧局部地加压外壳主体15的侧壁而形成的台阶部21。台阶部21可以在外壳主体15的侧壁沿外壳主体15的周向以环状形成。在该情况下,由台阶部21的开口部侧的面支承封口体16。

[0122] 封口体16包括过滤器22、下阀芯23、绝缘构件24、上阀芯25和盖子26。在封口体16中,这些构件依次层叠。封口体16以盖子26位于外壳主体15的外侧、过滤器22位于外壳主体15的内侧的方式安装于外壳主体15的开口部。构成封口体16的上述各构件例如为圆板形状或环形状。下阀芯23与上阀芯25在各自中央部彼此连接,且在各自的周缘部之间夹设有绝缘构件24。过滤器22与下阀芯23在各自的中央部彼此连接。上阀芯25与盖子26在各自的中央部彼此连接。亦即,除绝缘构件24之外的各构件彼此电连接。

[0123] 在下阀芯23形成有未图示的通气孔。因此,在由于异常放热等而电池外壳的内压上升时,上阀芯25向盖子26侧膨胀,与下阀芯23分离。由此,下阀芯23与上阀芯25的电连接被切断。在内压进一步上升时,上阀芯25断裂,气体从形成于盖子26的未图示的开口部排出。

[0124] 图2是电极组14的局部的放大图。图2包含图1的被区域II包围的正极附近的部分和图1的被区域III包围的负极附近的部分。

[0125] 电极组14具有正极11、负极12和隔膜50。正极11、负极12和隔膜50均为带状。以带状的正极11和负极12的宽度方向与卷绕轴线平行的方式,将正极11与负极12以在它们之间夹设有隔膜50的状态卷绕成螺旋状。在电极组14的与卷绕轴线垂直的截面中,正极11与负极12为以在它们之间夹设有隔膜50的状态沿电极组14的半径方向交替地层叠的状态。亦即,各电极的长度方向为卷绕方向,各电极的宽度方向为轴向。

[0126] 正极11包含正极集电体11a和正极复合材料层11b。正极集电体11a借助正极引线19与作为正极端子发挥功能的盖子26电连接。在图2中,作为负极12,示出锂金属未析出的状态的负极(负极集电体)。负极12借助负极引线20与作为负极端子发挥功能的外壳主体15电连接。

[0127] 如图2所示,隔膜50包含基材51、耐热层52和隔离件53。在实施方式1中,耐热层52形成在基材51的两个主面51a和51b中的靠正极11侧的主面51a上。耐热层52优选以覆盖基材51的至少1个主面中的至少被正极11和负极12夹持的区域的方式形成。耐热层52可以以覆盖基材51的单面整体的方式形成,也可以以覆盖基材51的两面整体的方式形成。

[0128] 隔离件53形成在耐热层52上。在电极组14中,隔离件53与正极11接触。利用隔离件53而在正极11的表面(耐热层52与正极11之间)形成空间14s。另一方面,在负极12的表面存在基材51。在图2中,示出隔离件53的高度h。

[0129] 在锂二次电池10中,在充电时,锂金属析出到负极12上。析出到负极12上的锂金属将不存在隔离件53的部分处的隔膜50(基材51和耐热层52)向正极11侧顶起。其结果是,锂金属析出到空间14s中。析出的锂金属在放电时溶解于非水电解质中。通过将析出到负极12的表面的锂金属收纳在空间14s内,能够降低与锂金属的析出相伴随的电极组14的体积变化,循环特性提高。

[0130] 在隔离件53可使锂离子透过的情况下,在充电时锂离子会通过隔离件53。通过隔离件53后的锂离子析出到形成有隔离件53的部分处的基材51与负极12之间。其结果是,电极组14的层叠方向的厚度变厚。因此,优选隔离件53不使锂离子透过。需要说明的是,在卷绕式的电极组的情况下,层叠方向是指卷绕式的电极组的径向。

[0131] 将隔离件53的平面形状的一个例子示于图3,将图3的局部放大图示于图4。在图3的一个例子中,隔离件53由线状的凸部53a构成。线状的凸部53a配置成网格状,更详细而言,线状的凸部53a以蜂窝状的图案均匀地形成。蜂窝状的图案是将多个六边形以彼此共有边的方式排列而成的图案。未形成有线状的凸部53a的区域构成空间14s。在图4中,示出线状的凸部53a的宽度W。

[0132] 将隔离件53的平面形状的另一个例子示于图5。图5的隔离件53包含彼此分离的多个线状的凸部53a。在线状的凸部53a之间存在间隔P。未形成有线状的凸部53a的区域构成空间14s。

[0133] 在实施方式1中,说明了具备卷绕型的电极组的圆筒形的锂二次电池。但是,本实施方式的锂二次电池并不限定于实施方式1的形态,也能够应用于其他形态。锂二次电池的形状能够根据其用途等从圆筒形、硬币型、方形、片型、扁平型等各种形状中适当选择。电极组的形态也无特别限定,也可以为层叠型。

[0134] [实施例]

[0135] 以下,基于实施例和比较例具体地说明本实施方式的锂二次电池。本发明不限定

于以下的实施例。

[0136] (电池A1)

[0137] 通过以下的步骤,制作了锂二次电池A1。

[0138] (1)正极的制作

[0139] 准备了含有Li、Ni、Co和Al(Li相对于Ni、Co和Al的合计的摩尔比为1.0)且具有层状构造的岩盐型的含锂的过渡金属氧化物(NCA;正极活性物质)。将该含锂的过渡金属氧化物(NCA)、乙炔黑(AB;导电材料)和聚偏二氟乙烯(PVdF;粘结材料)以NCA:AB:PVdF=95:2.5:2.5的质量比混合,进一步加入适量的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)并搅拌,制备正极复合材料浆料。接下来,将得到的正极复合材料浆料涂布于带状的Al箔(正极集电体)的两面,之后进行干燥,由此形成正极合剂的涂膜。接下来,用辊对该涂膜进行压延。最后,将得到的正极集电体与正极复合材料的层叠体切成预定的电极尺寸,制作出在正极集电体的两面具备正极复合材料层的正极。

[0140] (2)负极的准备

[0141] 作为负极,使用在带状的铜箔(厚度12μm)的两面设有压延锂金属的层(厚度25μm)的负极。

[0142] (3)隔膜的制作

[0143] 首先,作为基材,准备了聚乙烯制的带状的多孔质膜(平均厚度10μm)。接下来,在基材的单面形成了耐热层(平均厚度2μm)。耐热层是通过在基材上以第2层和第1层的顺序形成第2层和第1层而形成的。

[0144] 第2层如以下那样形成。首先,将N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)和氯化钙以94.2:5.8的质量比混合。使该混合物升温至大约80℃,使氯化钙完全溶解。然后,使该溶液恢复至室温,抽取2200g,之后,添加0.6mol的对苯二胺(PPD)并使其完全溶解。在将该溶液保持在大约20℃的状态下,以每次少量的方式添加0.6mol的对苯二甲酰氯(TPC)。将得到的溶液以大约20℃熟化1小时,由此制成聚合液。接下来,将该聚合液100g和溶解有5.8质量%的氯化钙的N-甲基-2-吡咯烷酮溶液混合,得到了作为芳香族聚酰胺(芳族聚酰胺)的聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)的浓度为2质量%的溶液(涂布液)。

[0145] 接下来,将该涂布液以狭缝涂布方式涂布在基材上而形成了涂膜。接下来,将形成有涂膜的基材在温度25℃、相对湿度70%的氛围下放置1小时,使芳香族聚酰胺析出。接下来,通过水洗去除涂膜中的NMP、氯化钙。接着,将涂膜以60℃干燥5分钟,由此形成了第2层。

[0146] 第1层如以下那样形成。首先,将磷酸锂(Li_3PO_4)的颗粒和聚N-乙烯基乙酰胺(PNVA)以100:8的质量比混合而得到混合物。对于磷酸锂的颗粒,使用体积基准的中值粒径为0.19μm的磷酸锂颗粒。向得到的混合物加入水(离子交换水)并搅拌,由此制备固体成分浓度为12质量%的浆料(涂布液)。接下来,利用微型凹版涂布将该浆料涂布在第2层上,形成了涂膜。接下来,利用附设于涂布机的干燥炉,使涂膜干燥。如此一来,形成了第1层。如此一来,形成了耐热层。

[0147] 接下来,使用分配器,在耐热层上,将包含聚偏二氟乙烯和氧化铝颗粒(无机填料)的涂液以成为图3所示的图案的方式喷出。之后,对涂液进行真空干燥。如此一来,形成了图3所示的蜂窝状的非多孔质的隔离件。

[0148] 隔离件的网格的形状设为正六边形。线状的凸部的高度设定为30μm(平均高度:30

μm)。将构成正六边形的网格的边中的、相对的两边的间隔设为大约2.25mm。线状的凸部的宽度设为0.25mm。隔离件的面积S1为隔膜的面积S0的21％。

[0149] (4)非水电解质的制备

[0150] 将碳酸亚乙酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC)以EC:DMC＝30:70的体积比混合。以使$LiPF_6$的浓度成为1摩尔/L且使$LiBF_2(C_2O_4)$的浓度成为0.1摩尔/L的方式将$LiPF_6$和$LiBF_2(C_2O_4)$溶解于所得到的混合溶剂中,制备了液体的非水电解质。

[0151] (5)电池的制作

[0152] 在上述得到的正极安装Al制的极耳。在上述负极安装Ni制的极耳。在非活性气体氛围中,将正极与负极隔着隔膜呈螺旋状卷绕,制作卷绕型的电极组。此时,以使隔离件与正极相对的方式配置了隔膜。

[0153] 将得到的电极组收纳于由具备Al层的层压片形成的袋状的外装体,在收纳有电极组的外装体中注入上述非水电解质后,将外装体封闭。如此一来,制作了锂二次电池A1。

[0154] (电池A2)

[0155] 除了改变隔离件的图案以外,以与电池A1的制作方法相同的方法和条件制作了电池A2。在电池A2中,未以蜂窝状而是以条纹状的图案形成了隔离件。线状的凸部的高度和宽度、以及面积S1与面积S0的比S1/S0均设为与电池A1的隔膜相同。

[0156] (电池C1)

[0157] 除了改变正极和隔膜以外,以与电池A1的制作方法相同的方法和条件制作了电池C1。

[0158] 对于电池C1的隔膜,使用了除了不包含隔离件以外与电池A1的隔膜相同的隔膜。即,对于电池C1的隔膜,使用了由基材和耐热层构成的隔膜。

[0159] 对于电池C1的正极,使用了在电池A1中使用的在正极的两面形成有隔离件的正极。隔离件以与电池A1的隔膜的隔离件的形成方法相同的方法和相同的图案形成。使用该正极和上述隔膜制作了电池C1。

[0160] (电池C2)

[0161] 除了改变隔膜以外,以与电池A1的制作方法相同的方法和条件制作了电池C2。

[0162] 对于电池C2的隔膜,使用了除了不包含耐热层之外与电池A1的隔膜相同的隔膜。即,在电池C2的隔膜的制作中,在基材之上形成了隔离件。隔离件以与电池A1的隔膜的隔离件的形成方法相同的方法和相同的图案形成。使用该隔膜,制作了电池C2。

[0163] (电池C3)

[0164] 除了改变隔膜以外,以与电池A1的制作方法相同的方法和条件制作了电池C3。

[0165] 对于电池C3的隔膜,使用了除了改变隔离件的高度以外与电池A1的隔膜相同的隔膜。电池C3的隔膜的高度设定为10μm(平均高度:10μm)。隔离件以与电池A1的隔膜的隔离件的形成方法相同的方法和相同的图案形成。使用该隔膜,制作了电池C3。需要说明的是,隔膜以隔离件与正极相对的方式配置。

[0166] (电池C4)

[0167] 除了改变隔膜以外,以与电池A1的制作方法相同的方法和条件制作了电池C4。

[0168] 对于电池C4的隔膜,使用了除了未形成隔离件以外与电池A1的隔膜相同的隔膜。使用该隔膜,制作了电池C4。需要说明的是,隔膜以耐热层与正极相对的方式配置。

[0169] 通过以下的方法评价了如以上那样制作的多个电池。

[0170] (充放电试验)

[0171] 对于得到的各电池,进行充放电试验。在充放电试验中,在25℃的恒温槽内,在以下的条件下进行电池的充电后,停顿20分钟,在以下的条件下进行放电。

[0172] (充电)

[0173] 以电极的每单位面积(平方厘米)中为2.15mA的电流,进行恒定电流充电直至电池电压成为4.1V,之后,以4.1V的电压,进行恒定电压充电直至电极的每单位面积的电流值成为0.54mA。

[0174] (放电)

[0175] 以电极的每单位面积中为2.15mA的电流,进行恒定电流放电直至电池电压成为3.75V。

[0176] (初始充电容量)

[0177] 在上述充放电试验中,将第1次循环的充电容量作为初始充电容量。

[0178] (电极组的膨胀率)

[0179] 将上述充电和放电作为1次循环,对于所制作的电池,进行了第2次循环的充电。然后,将充放电前的电池和进行了第2次循环的充电的电池分别解体,取出了正极、负极和存在于负极的两侧的两张隔膜的层叠体。解体是在非活性气体氛围中进行的。在用碳酸二甲酯清洗了取出的正极、负极和隔膜的层叠体之后,进行干燥,测定了该层叠体的厚度。层叠体的厚度使用孔雀数显厚度计G2-205M来测定。并且,对层叠体内的任意的5点测定厚度,将5个测定值的算数平均作为层叠体的平均厚度。接下来,求出从该平均厚度减去两个基材的厚度和两个耐热层的厚度而得到的平均厚度X。然后,将第2次循环的平均厚度X相对于充放电前的平均厚度X的比率(%)作为电极组的膨胀率。即,电极组的膨胀率(%)是在将充放电前的平均厚度X设为100%时的、第2次循环的平均厚度X的比率。

[0180] (钉刺试验)

[0181] 对于上述电池,在25℃的环境下,以0.1C的恒定电流进行充电直至电池电压成为4.3V。接下来,在25℃的环境下,使圆钉(直径1mm)的顶端以0.1mm/秒的速度刺入充电后的样品的侧面中央部,在圆钉贯穿外壳之后5mm的时刻使圆钉停止。然后,测定此时由电池产生的气体的产生速度。气体的产生速度是基于由压力传感器测定的压力的微分值计算的。

[0182] 将电池的制作条件的一部分和评价结果示于表1。需要说明的是,在表1中,初始充电容量表示为将电池C1的初始充电容量设为100时的相对值。另外,在表1中,气体产生速度表示为将电池C2的气体产生速度设为100时的相对值。初始充电容量优选较高。电极组的膨胀率优选较低。气体产生速度优选较低。

[0183] [表1]

[0184]

电池	隔离件			耐热层	初始充电容量（相对值）	电极组的膨胀率（%）	气体产生速度（相对值）
	形成位置	图案	平均高度（μm）				
A1	隔膜上	蜂窝	30	有	114	107	19
A2	隔膜上	条纹	30	有	114	118	31
C1	正极上	蜂窝	30	有	100	108	56
C2	隔膜上	蜂窝	30	无	114	107	100
C3	隔膜上	蜂窝	10	有	114	125	21
C4	无			有	118	133	42

[0185] 电池A1和A2是本发明的电池，电池C1～C4是比较例的电池。电池A1和A2的初始充电容量较高，电极组的膨胀率较低，气体产生速度较低。另一方面，在使隔离件形成在正极上的电池C1和使用没有耐热层的隔膜的电池C4中，气体产生速度较高。在隔离件的平均高度比基材和耐热层的合计厚度低的电池C3和使用没有隔离件的隔膜的电池C4中，电极组的膨胀率变得极高。与使用隔离件的图案为条纹状的隔膜的电池A2相比，在使用隔离件的图案为蜂窝状的隔膜的电池A1中，电极组的膨胀率和气体产生速度均较低。

[0186] 产业上的可利用性

[0187] 本发明能够应用于锂二次电池。例如，本发明的锂二次电池能够用于移动电话、智能电话、平板电脑终端那样的电子设备、包含混合动力汽车、插电混合动力车辆的电动汽车、与太阳能电池组合的家庭用蓄电池等。

[0188] 通过目前的优选的实施方式说明了本发明，但不应限定性解释这样的公开。各种变形和改变对于本发明所述技术领域中的本领域技术人员来说，通过阅读上述公开，毫无疑问是显而易见的。因此，所附的权利要求书应被解释为包括在不脱离本发明的主旨和范围的情况下的全部变形和改变。

[0189] 附图标记说明

[0190] 10、锂二次电池；11、正极；12、负极；14、电极组；14s、空间；50、隔膜；51、基材；51a、51b、主面；52、耐热层；53、隔离件；53a、凸部。

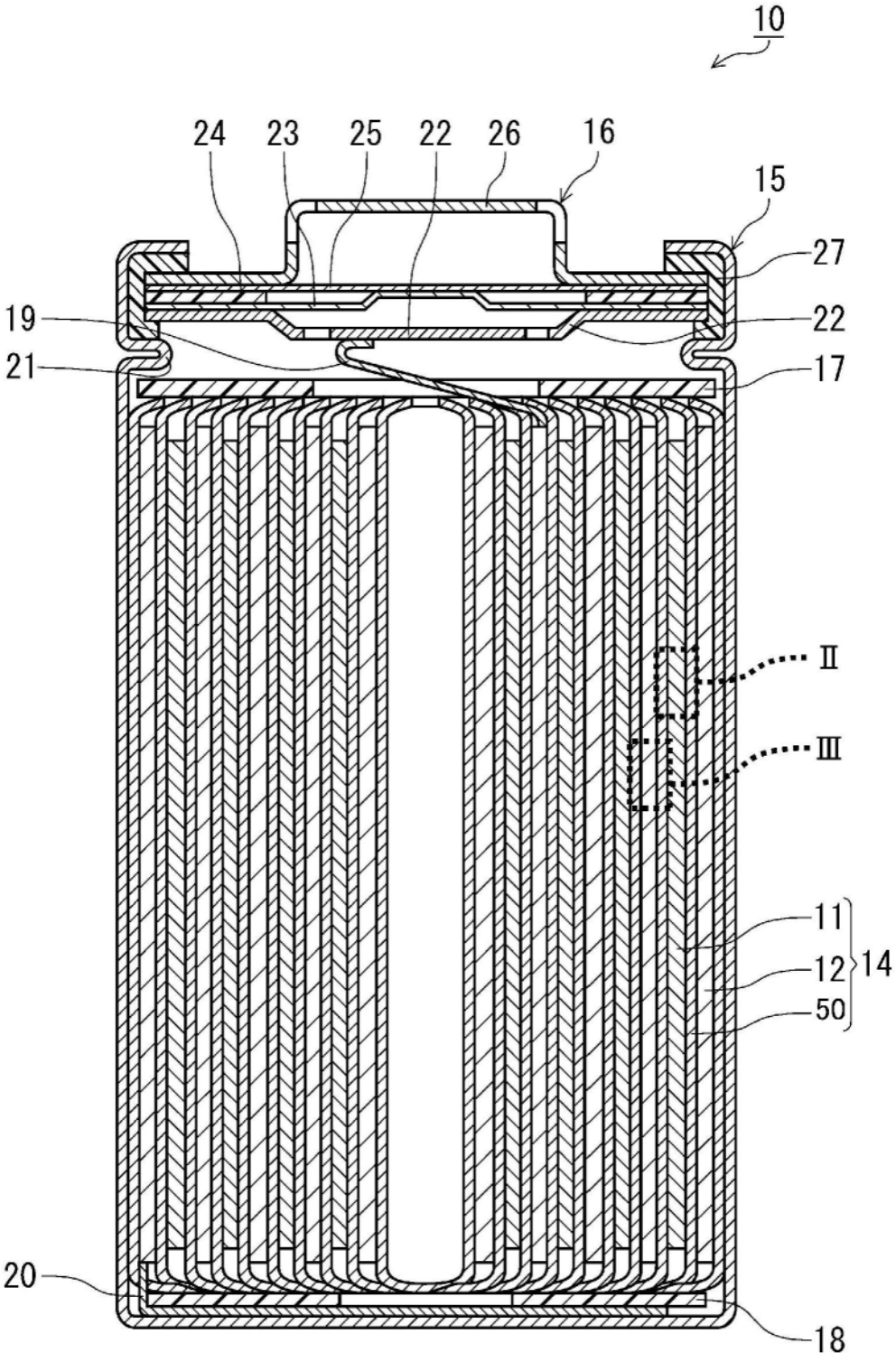


图1

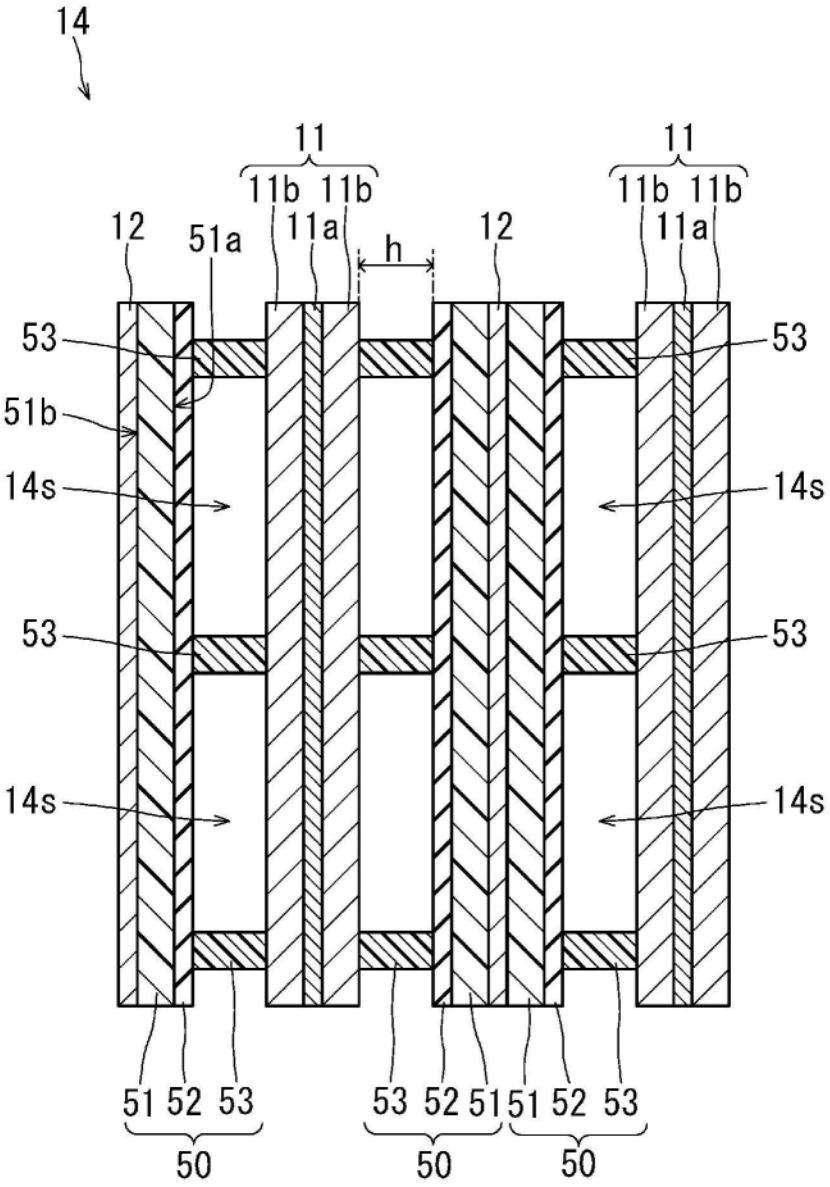

14
11
11b 11b
11a
12
51a
h
12
11
11b 11b
11a
53
53
51b
14s
14s
53
53
14s
14s
51 52 53
53 52 51
51 52 53
50
50
50

图2

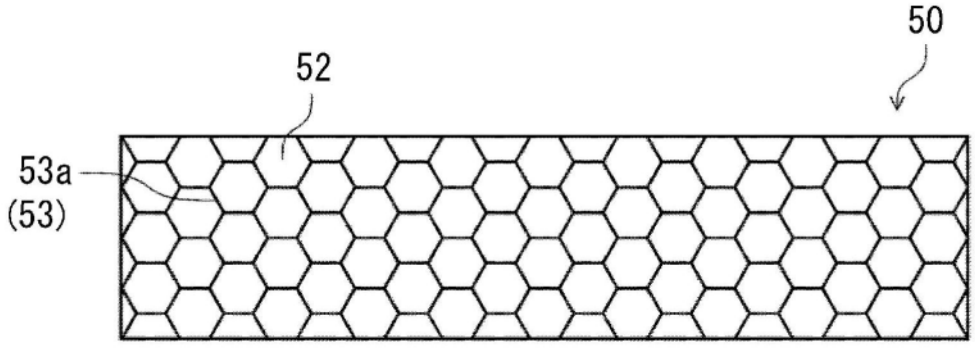

50
52
53a
(53)

图3

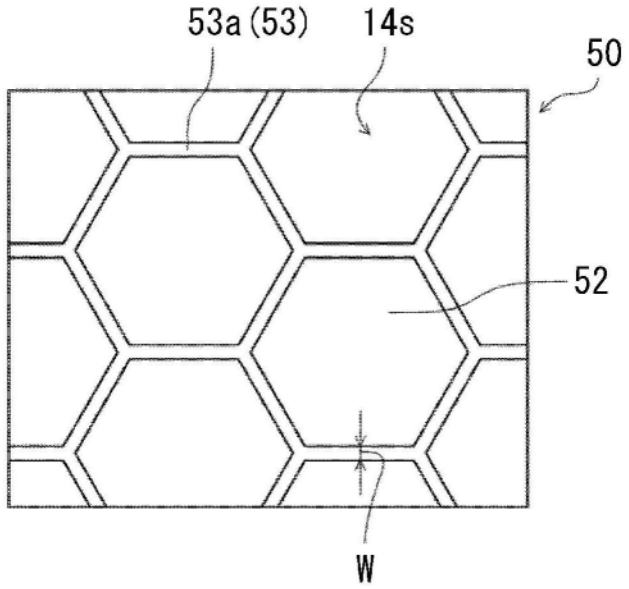


图4

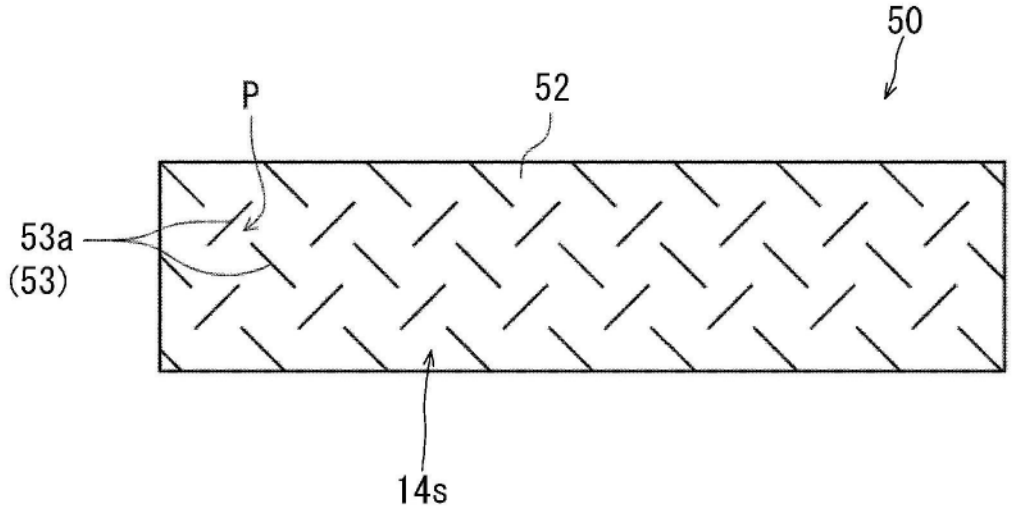


图5