(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 114270573 B
(45)授权公告日 2024.09.17

(21)申请号 202080059460.5
(22)申请日 2020.06.23
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114270573 A
(43)申请公布日 2022.04.01
(30)优先权数据
2019-154693 2019.08.27 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.02.22
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/024532 2020.06.23
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/039063 JA 2021.03.04

(73)专利权人 松下知识产权经营株式会社
地址 日本大阪府
(72)发明人 澁谷聪
(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 李茂家

(51)Int.Cl.
H01M 4/62(2006.01)
H01M 10/0525(2010.01)
(56)对比文件
JP 2007242420 A,2007.09.20
JP 2012028322 A,2012.02.09
审查员 孙蕊

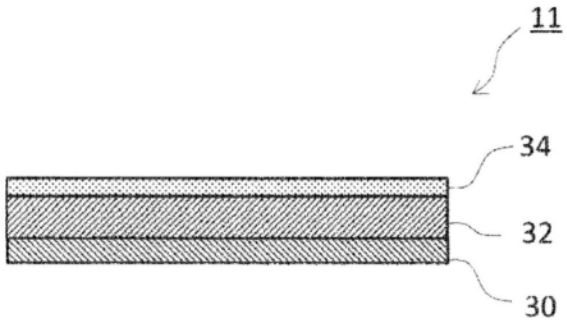
权利要求书1页 说明书13页 附图3页

(54)发明名称

二次电池

(57)摘要

二次电池具备正极、负极、配置在前述正极与前述负极之间的分隔件、以及电解质,前述正极具有正极集电体、包含正极活性物质的正极复合材料层和包含非活性材料的追加层,前述非活性材料为含Li过渡金属氧化物,所述含Li过渡金属氧化物具有属于空间群Fm3m、C2/M、Immm、P3m1中任意者的晶体结构,追加层中的前述非活性材料的含量为60质量%以上,前述追加层的单位面积重量为3.8g/m^2以上且50g/m^2以下。



CN 114270573 B

1.一种二次电池,其具备正极、负极、配置在所述正极与所述负极之间的分隔件、以及电解质,

所述正极具有正极集电体、包含正极活性物质的正极复合材料层和包含非活性材料的追加层,

所述非活性材料为含Li过渡金属氧化物,所述含Li过渡金属氧化物具有属于空间群Fm3m、C2/M、Immm、P3m1中任意者的晶体结构,

所述追加层中的所述非活性材料的含量为60质量%以上,

所述追加层的单位面积重量为3.8g/m^2以上且50g/m^2以下,

所述追加层位于所述正极集电体与所述正极复合材料层之间,

所述非活性材料包含下述含Li过渡金属氧化物中的至少任一者:

用$Li_xFe_yM_{1-y}O_2$表示,且属于空间群Fm3m的含Li过渡金属氧化物,其中,0.5≤x≤1.5、0.5≤y≤1、M为除Fe之外的过渡金属;

用$Li_xMn_yM_{1-y}O_2$表示,且属于空间群Fm3m的含Li过渡金属氧化物,其中,0.5≤x≤1.5、0.5≤y≤1、M为除Mn之外的过渡金属;

用$Li_xCu_yM_{1-y}O_2$表示,且具有属于空间群C2/M、Immm、P3m1中任意者的晶体结构的含Li过渡金属氧化物,其中,0.5≤x≤1.5、0.5≤y≤1、M为除Cu之外的过渡金属;以及

用$Li_xNi_yM_{1-y}O_2$表示,且具有属于空间群C2/M、P3m1中任意者的晶体结构的含Li过渡金属氧化物,其中,0.5≤x≤1.5、0.5≤y≤1、M为除Ni之外的过渡金属。

2.根据权利要求1所述的二次电池,其中,所述追加层的孔隙率为25%以上且55%以下。

3.根据权利要求1所述的二次电池,其中,所述非活性材料的颗粒形状为多面体状、针状或缩颈状。

4.根据权利要求1所述的二次电池,其中,所述追加层还包含正极活性物质。

二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及二次电池的技术。

背景技术

[0002] 关于二次电池,广泛利用例如具备正极、负极和电解质,且使锂离子在正极与负极之间移动来进行充放电的非水电解质二次电池。

[0003] 例如,专利文献1中,作为非水电解质二次电池用正极,公开了下述非水电解质二次电池用正极:其具备正极集电体、形成在正极集电体上的保护层、以及包含含锂过渡金属氧化物且形成在前述保护层上的正极复合材料层,前述保护层的厚度为1μm～5μm且包含与前述含锂过渡金属氧化物相比氧化力低的无机化合物、和导电材料。

[0004] 例如,专利文献2公开了一种二次电池,其为具备正极和负极的二次电池,正极具备正极集电体和被前述正极集电体保持的正极复合材料层,前述正极复合材料层具有形成在前述正极集电体上的第一正极复合材料层和覆盖前述第一正极复合材料层的第二正极复合材料层,前述第一正极复合材料层包含能够在过充电时释放氧的第一正极活性物质,前述第二正极复合材料层包含与前述第一正极活性物质相比耐湿性更高的第二正极活性物质。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2016-127000号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2015-138730号公报

发明内容

[0009] 然而,二次电池若因异物(例如钉等金属物)的刺穿而发生内部短路,则有时电池放热而达到高温。

[0010] 因而,本申请的目的在于,提供能够抑制因异物的刺穿而发生内部短路时的电池温度上升的二次电池。

[0011] 作为本申请的一个方式的二次电池具备正极、负极、配置在前述正极与前述负极之间的分隔件、以及电解质,前述正极具有正极集电体、包含正极活性物质的正极复合材料层和包含非活性材料的追加层,前述非活性材料为含Li过渡金属氧化物,所述含Li过渡金属氧化物具有属于空间群Fm3m、C2/M、Immm、P3m1中任意者的晶体结构,前述追加层中的前述非活性材料的含量为60质量%以上,前述追加层的单位面积重量为3.8g/m^2以上且50g/m^2以下。

[0012] 根据本申请的一个方式,能够抑制因异物的刺穿而发生内部短路时的电池温度上升。

附图说明

[0013] 图1是作为实施方式的一例的锂离子二次电池的剖视图。

[0014] 图2是表示本实施方式的二次电池中使用的正极的一例的剖视图。

[0015] 图3是表示本实施方式的二次电池中使用的正极的另一例的剖视图。

[0016] 图4是表示本实施方式的二次电池中使用的正极的另一例的剖视图。

具体实施方式

[0017] 作为本申请的一个方式的二次电池具备正极、负极、配置在前述正极与前述负极之间的分隔件、以及电解质,前述正极具有正极集电体、包含正极活性物质的正极复合材料层和包含非活性材料的追加层,前述非活性材料为含Li过渡金属氧化物,所述含Li过渡金属氧化物具有属于空间群Fm3m、C2/M、Immm、P3m1中任意者的晶体结构,前述追加层中的前述非活性材料的含量为60质量%以上,前述追加层的单位面积重量为3.8g/m^2以上且50g/m^2以下。并且,根据作为本申请的一个方式的二次电池,能够抑制因异物的刺穿而发生内部短路时的电池温度上升。

[0018] 具有属于空间群Fm3m、C2/M、Immm、P3m1中任意者的晶体结构的含Li过渡金属氧化物是难以可逆性地吸藏和释放锂离子等成为电荷载体的化学种的材料、即所谓电化学非活性的材料。通过在正极设置包含60质量%以上的这种非活性材料并具有3.8g/m^2以上且50g/m^2以下的单位面积重量的追加层,从而在因异物(例如钉等金属物)的刺穿而发生内部短路时,追加层会成为电阻成分,抑制借助异物而在正极与负极之间流通的电流量。其结果,可抑制因异物的刺穿而发生内部短路时的电池温度上升。

[0019] 本申请中,二次电池是指能够反复充放电的蓄电装置,例如为非水电解质二次电池、水系二次电池等,具体而言,可列举出锂离子二次电池、碱系二次电池等。以下,作为属于本申请的一个方式的二次电池的一例,以锂离子二次电池为例进行说明。

[0020] 图1是作为实施方式的一例的锂离子二次电池的剖视图。图1所示的锂离子二次电池10具备:正极11和负极12隔着分隔件13卷绕而成的卷绕型的电极体14、电解质、在电极体14的上下分别配置的绝缘板18,19、以及容纳上述部件的电池壳体15。电池壳体15由有底圆筒形状的壳体主体16和封堵壳体主体16的开口部的封口体17构成。需要说明的是,可以应用正极和负极隔着分隔件交替层叠而成的层叠型电极体等其它形态的电极体来代替卷绕型的电极体14。此外,作为电池壳体15,可例示出圆筒形、方形、硬币形、纽扣形等金属制壳体;将树脂片层压而形成的树脂制壳体(层压型电池)等。

[0021] 壳体主体16例如为有底圆筒形状的金属制容器。在壳体主体16与封口体17之间设置有垫片28,确保电池内部的密闭性。壳体主体16具有例如侧面部的一部分向内侧鼓起的、用于支承封口体17的鼓起部22。鼓起部22优选沿着壳体主体16的圆周方向形成为环状,用其上表面支承封口体17。

[0022] 封口体17具有从电极体14侧起依次层叠有过滤器23、下阀体24、绝缘部件25、上阀体26和盖体27的结构。构成封口体17的各部件例如具有圆板形状或环形状,除绝缘部件25之外的各部件彼此电连接。下阀体24与上阀体26在各自的中央部相互连接,在各自的边缘部之间夹设有绝缘部件25。若因由内部短路等导致的放热而使锂离子二次电池10的内压上升,则例如下阀体24以将上阀体26向盖体27侧顶起的方式变形并断裂,由此阻断下阀体24

与上阀体26之间的电路。若内压进一步上升,则上阀体26断裂,从盖体27的开口部排出气体。

[0023] 图1所示的锂离子二次电池10中,安装于正极11的正极引线20穿过绝缘板18的贯通孔而向封口体17侧延伸,安装于负极12的负极引线21通过绝缘板19的外侧而向壳体主体16的底部侧延伸。正极引线20通过焊接等而连接于封口体17的底板、即过滤器23的下表面,与过滤器23电连接的封口体17的顶板、即盖体27成为正极端子。负极引线21通过焊接等而连接于壳体主体16的底部内表面,壳体主体16成为负极端子。

[0024] 以下,针对正极11、负极12、非水电解质、分隔件13进行详述。

[0025] <正极>

[0026] 图2是表示本实施方式的二次电池中使用的正极的一例的剖视图。图2所示的正极11具备正极集电体30、配合在正极集电体30上的正极复合材料层32、以及配置在正极复合材料层32上的追加层34。在追加层34上配置分隔件(未图示)。即,图2所示的正极11中,追加层34位于正极复合材料层32与分隔件之间。追加层34的位置没有特别限定,例如图3所示那样,可以在正极集电体30上配置追加层34,并在追加层34上配置正极复合材料层32。即,追加层34可以位于正极集电体30与正极复合材料层32之间。此外,例如图4所示那样,追加层34可以位于配置在正极集电体30侧的正极复合材料层32与配置在分隔件侧的正极复合材料层32之间。追加层34和正极复合材料层32可以仅设置在正极集电体30的一面,也可以设置在正极集电体30的两面。

[0027] 正极集电体30可以使用铝等在正极的电位范围内稳定的金属的箔、在表层配置有该金属的薄膜等。正极集电体30的厚度例如优选为1μm以上且20μm以下的范围。

[0028] 正极复合材料层32优选包含正极活性物质,且还包含粘结材料、导电材料等。正极复合材料层32的厚度例如优选为20μm以上且100μm以下的范围。

[0029] 正极活性物质是能够可逆性地吸藏和释放锂离子等成为电荷载体的化学种的材料,可列举出例如具有属于空间群R-3m的晶体结构(空间群R-3m的晶体结构为层状结构)的锂过渡金属氧化物等。构成作为正极活性物质使用的含锂过渡金属氧化物的金属元素包含例如选自钴(Co)、镍(Ni)、锰(Mn)、镁(Mg)、铝(Al)、钙(Ca)、钪(Sc)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、铁(Fe)、铜(Cu)、锌(Zn)、镓(Ga)、锗(Ge)、钇(Y)、锆(Zr)、锡(Sn)、锑(Sb)、钨(W)、铅(Pb)和铋(Bi)中的至少1种。这些之中,优选包含选自Co、Ni、Mn、Al中的至少1种。

[0030] 正极活性物质的晶体结构通过在进行X射线衍射(XRD)测定时得到的衍射图案中观察到的峰来确定。

[0031] X射线衍射图案使用粉末X射线衍射装置(理学公司制、商品名“RINT-TTR”、射线源:Cu-Kα),通过基于下述条件的粉末X射线衍射法来获得。

[0032] 测定范围:15-120°

[0033] 扫描速度:4°/分钟

[0034] 分析范围:30-120°

[0035] 背景:B-样条

[0036] 曲线函数:分割型伪Voigt函数

[0037] 约束条件:Li(3a)+Ni(3a)=1

[0038] Ni(3a)+Ni(3b)=y

[0039] ICSD No.:98-009-4814

[0040] 作为正极复合材料层32中包含的导电材料,可列举出例如炭黑、乙炔黑、科琴黑、石墨等碳粉末等,它们可以为单独1种,也可以组合使用2种以上。

[0041] 作为正极复合材料层32中包含的粘结材料,可以使用例如聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVdF)等氟系树脂;PAN、聚酰亚胺系树脂、丙烯酸系树脂、聚烯烃系树脂等。它们可以为单独1种,也可以组合使用2种以上。

[0042] 追加层34优选包含非活性材料,且还包含导电材料和粘结材料等。追加层34的厚度例如优选为1μm以上且5μm以下的范围。导电材料可以使用与正极复合材料层32中使用的导电材料相同的材料。粘结材料可以使用与正极复合材料层32中使用的粘结材料相同的材料。

[0043] 非活性材料为具有属于空间群Fm3m、C2/M、Immm、P3m1中任意者的晶体结构的含Li过渡金属氧化物。该含Li过渡金属氧化物是难以可逆性地吸藏和释放锂离子等成为电荷载体的化学种的材料,优选为无法在2.5V～4.2V(vs.Li/Li^+)的电位范围内可逆性地吸藏和释放锂离子的材料。非活性材料的晶体结构通过在进行X射线衍射(XRD)测定时得到的衍射图案中观察到的峰来确定。XRD测定的条件如上所述。

[0044] 从在内部短路时能够使追加层34作为电阻成分而充分发挥功能的观点出发,非活性材料优选包含下述含Li过渡金属氧化物中的至少任一者:以作为过渡金属的Fe或Mn为主成分,且具有属于空间群Fm3m的晶体结构的含Li过渡金属氧化物;以及,以作为过渡金属的Cu或Ni为主成分,且具有属于空间群C2/M、Immm、P3m1中任意者的晶体结构的含Li过渡金属氧化物。此处,过渡金属的主成分是指在含Li过渡金属氧化物中的含量最多的过渡金属。

[0045] 尤其是,非活性材料优选包含下述含Li过渡金属氧化物中的至少任一者:用$Li_xFe_yM_{1-y}O_2$(0.5≤x≤1.5、0.5≤y≤1、M为除Fe之外的过渡金属)表示,且属于空间群Fm3m的含Li过渡金属氧化物;用$Li_xMn_yM_{1-y}O_2$(0.5≤x≤1.5、0.5≤y≤1、M为除Mn之外的过渡金属)表示,且属于空间群Fm3m的含Li过渡金属氧化物;用$Li_xCu_yM_{1-y}O_2$(0.5≤x≤1.5、0.5≤y≤1、M为除Cu之外的过渡金属)表示,且具有属于空间群C2/M、Immm、P3m1中任意者的晶体结构的含Li过渡金属氧化物;以及,用$Li_xNi_yM_{1-y}O_2$(0.5≤x≤1.5、0.5≤y≤1、M为除Ni之外的过渡金属)表示,且具有属于空间群C2/M、Immm、P3m1中任意者的晶体结构的含Li过渡金属氧化物。

[0046] 追加层34中的非活性材料的含量为60质量%以上即可,进一步优选为90质量%以上。若追加层34中的非活性材料的含量小于50质量%,则因异物的刺穿而发生内部短路时,追加层34不会作为电阻成分而充分发挥功能,无法充分抑制发生内部短路时的电池温度的上升。追加层34中的非活性材料的含量的上限没有特别限定。追加层34可以包含正极活性物质。追加层34中的正极活性物质的含量只要是不损害抑制发生内部短路时的电池温度的上升这一本申请效果的范围内,就没有特别限定,例如,优选为30质量%以下,更优选为5质量%以下。需要说明的是,正极复合材料层32可以包含非活性材料。正极复合材料层32中的非活性材料的含量优选为不引起电池容量降低的程度,例如优选为2质量%以下,更优选为1质量%以下。

[0047] 追加层34的单位面积重量为3.8g/m^2以上且50g/m^2以下即可,优选为7g/m^2以上、优选为20g/m^2以下。若追加层34的单位面积重量小于3.8g/m^2,则因异物的刺穿而产生内部短

路时,追加层34不会作为电阻成分而充分发挥功能,无法充分抑制发生内部短路时的电池温度的上升。此外,若追加层34的单位面积重量超过50g/m^2,则正极11的电阻上升,通常时的电池容量降低。

[0048] 关于正极11中的追加层34的位置,在图2~4所示的位置中,优选追加层34位于正极复合材料层32与分隔件之间(图2)。根据图2所示的追加层34的位置,正极集电体30与正极复合材料层32之间的集电不会被追加层34阻碍,因此,可抑制电池容量的降低。

[0049] 追加层34位于正极复合材料层32与分隔件之间时,追加层34的孔隙率优选为25%以上且55%以下,更优选为30%以上且50%以下。追加层34的孔隙率小于25%时,有时电解质难以浸透至正极复合材料层32中,电池容量降低。此外,追加层34的孔隙率超过55%时,与追加层34的孔隙率为55%以下的情况相比,有时无法抑制发生内部短路时的电池温度的上升。追加层34位于正极集电体30与正极复合材料层32之间时(图3)以及被正极复合材料层32夹持时(图4),从降低电池容量、抑制发生内部短路时的电池温度上升等观点出发,追加层34的孔隙率例如优选为70%以上且87%以下。

[0050] 追加层34的孔隙率通过下述式来计算。

[0051] 追加层34的孔隙率(%)=100-[[W÷(d×ρ)]×100]

[0052] W:追加层的单位面积重量(g/cm^2)

[0053] d:追加层的厚度(cm)

[0054] ρ:追加层的平均密度(g/cm^3)

[0055] 非活性材料的颗粒形状可列举出例如球状、多面体状、针状、缩颈状等,追加层34位于正极复合材料层32与分隔件之间时,从电解质容易浸透至正极复合材料层32中、电池容量提高等观点出发,非活性材料的颗粒形状优选为多面体状、针状或缩颈状。

[0056] 从能够更有效地抑制发生内部短路时的电池温度上升这一点等出发,非活性材料的粒径例如优选为5μm以下、更优选为1.5μm以下。粒径是指在利用激光衍射散射法而测得的粒度分布中相对于粒径而言的累积%达到50%时的50%粒径(D50)。

[0057] 包含非活性材料的追加层34通过例如下述操作来获得:使用在初始充电时释放Li离子而成为非活性材料的前体来形成追加层34,对具备追加层34的二次电池进行充放电,由此使该前体变为非活性材料。通过充电而成为非活性材料的前体可列举出例如Li_5FeO_4、Li_6MnO_4、Li_2CuO_2、Li_2NiO_2、$Li_2Cu_{0.6}Ni_{0.4}O_2$等。

[0058] <负极>

[0059] 负极12具备例如金属箔等负极集电体和形成在负极集电体上的负极复合材料层。负极集电体可以使用铜等在负极的电位范围内稳定的金属的箔、在表层配置有该金属的薄膜等。负极复合材料层包含例如负极活性物质、粘结材料等。

[0060] 作为负极复合材料层中包含的负极活性物质,只要是能够吸藏/释放锂离子的材料,就没有特别限定,可列举出例如碳材料、能够与锂形成合金的金属或包含该金属的合金化合物等。作为碳材料,可以使用天然石墨、难石墨化性碳、人造石墨等石墨类、焦炭类等;作为合金化合物,可列举出包含至少一种能够与锂形成合金的金属的化合物。作为能够与锂形成合金的元素,优选为硅、锡,也可以使用它们与氧键合而得的氧化硅、氧化锡等。此外,可以使用将上述碳材料与硅、锡的化合物混合而得的物质。除了上述之外,也可以使用钛酸锂等相对于金属锂的充放电电位高于碳材料等的物质。

[0061] 作为负极复合材料层中包含的粘结材料,可以与正极的情况同样地使用氟系树脂、PAN、聚酰亚胺系树脂、丙烯酸系树脂、聚烯烃系树脂等。除此之外,可以使用苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、CMC或其盐、聚丙烯酸(PAA)或其盐(PAA-Na、PAA-K等,或者,可以为部分中和型的盐)、聚乙烯醇(PVA)等。

[0062] <电解质>

[0063] 电解质包含例如非水溶剂和溶解于非水溶剂的电解质盐。电解质不限定于液体电解质,可以为使用了凝胶状聚合物等的固体电解质。非水溶剂可以使用例如酯类、醚类、乙腈等腈类、二甲基甲酰胺等酰胺类、以及它们中的2种以上的混合溶剂等。非水溶剂可以含有将这些溶剂中的至少一部分氢用氟等卤素原子取代而得的卤素取代物。

[0064] 作为上述酯类的例子,可列举出碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯等环状碳酸酯;碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲基丙基酯、碳酸乙基丙基酯、碳酸甲基异丙基酯等链状碳酸酯;γ-丁内酯(GBL)、γ-戊内酯(GVL)等环状羧酸酯;乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯(MP)、丙酸乙酯、γ-丁内酯等链状羧酸酯等。

[0065] 作为上述醚类的例子,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、环氧丙烷、1,2-环氧丁烷、1,3-二恶烷、1,4-二噁烷、1,3,5-三恶烷、呋喃、2-甲基呋喃、1,8-桉树脑、冠醚等环状醚;1,2-二甲氧基乙烷、二乙基醚、二丙基醚、二异丙基醚、二丁基醚、二已基醚、乙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、甲基苯基醚、乙基苯基醚、丁基苯基醚、戊基苯基醚、甲氧基甲苯、苄基乙基醚、二苯基醚、二苄基醚、邻二甲氧基苯、1,2-二乙氧基乙烷、1,2-二丁氧基乙烷、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇二丁基醚、1,1-二甲氧基甲烷、1,1-二乙氧基乙烷、三乙二醇二甲基醚、四乙二醇二甲基醚等链状醚类等。

[0066] 作为上述卤素取代物,优选使用氟代碳酸亚乙酯(FEC)等氟化环状碳酸酯;氟化链状碳酸酯、氟代丙酸甲酯(FMP)等氟化链状羧酸酯等。

[0067] 电解质盐优选为锂盐。作为锂盐的例子,可列举出$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiPF_6$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LiAlCl_4$、LiSCN、$LiCF_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$、$Li(P(C_2O_4)F_4)$、$LiPF_{6-x}(C_nF_{2n+1})_x$(1<x<6、n为1或2)、$LiB_{10}Cl_{10}$、LiCl、LiBr、LiI、氯硼烷锂、低级脂肪族羧酸锂、$Li_2B_4O_7$、$Li(B(C_2O_4)F_2)$等硼酸盐类;$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(C_1F_{21+1}SO_2)(C_mF_{2m+1}SO_2)$ {l、m为0以上的整数}等酰亚胺盐类等。锂盐可以单独使用它们中的1种,也可以混合使用多种。这些之中,从离子传导性、电化学稳定性等观点出发,优选使用$LiPF_6$。锂盐的浓度相对于非水溶剂1L优选设为0.8~1.8mol。

[0068] <分隔件>

[0069] 分隔件13可使用例如具有离子透过性和绝缘性的多孔性片。作为多孔性片的具体例,可列举出微多孔薄膜、织布、无纺布等。作为分隔件13的材质,适合为聚乙烯、聚丙烯等烯烃系树脂、纤维素等。分隔件13可以是具有纤维素纤维层和烯烃系树脂等热塑性树脂纤维层的层叠体,也可以使用在分隔件13的表面涂布有芳族聚酰胺树脂等的分隔件。

[0070] 实施例

[0071] 以下,通过实施例进一步说明本发明,但本发明不限定于这些实施例。

[0072] <实施例1>

[0073] [正极活性物质的制作]

[0074] 以正极活性物质(组成:$LiNi_{0.88}Co_{0.09}Al_{0.03}O_2$)为98质量份、作为导电材料的乙炔黑为1质量份、作为粘结材料的聚偏二氟乙烯为1质量份的比例进行混合,制备正极复合材料层用浆料。此外,以作为前体的Li_5FeO_4(平均粒径:1μm)为99质量份、乙炔黑为0.5质量份、聚偏二氟乙烯为0.5质量份的比例进行混合,制备追加层用浆料。接着,将正极复合材料层用浆料涂布于厚度15μm的铝箔,在该涂膜上涂布追加层用浆料并进行干燥,将所得涂膜进行压延,在铝箔的两面形成正极复合材料层,制作在正极复合材料层上形成有追加层的正极。在正极的制作中,将每个单面的正极复合材料层的单位面积重量设定为270g/m^2,将追加层的单位面积重量设定为10g/m^2。

[0075] [负极的制作]

[0076] 以负极活性物质(石墨)为98质量份、SBR为1质量份且CMC为1质量份的比例进行混合,进一步添加适量的水,制备负极复合材料浆料。接着,将负极复合材料浆料涂布于厚度15μm的铜箔,将涂膜干燥。并且,对涂膜进行压延,制作在负极集电体的两面形成有负极复合材料层的负极。

[0077] [电解液的制备]

[0078] 相对于将碳酸亚乙酯(EC)与碳酸甲乙酯(MEC)以3:7的体积比混合而得的混合溶剂,以浓度达到1摩尔/升的方式溶解六氟磷酸锂($LiPF_6$),制备电解液。

[0079] [试验电池单元的制作]

[0080] 将正极与负极以隔着分隔件彼此对置的方式进行层叠,将其进行卷绕,制作电极体。正极的追加层位于正极复合材料层与分隔件之间(即,追加层的位置为分隔件侧)。接着,将电极体和上述电解液收纳在有底圆筒形状的电池壳体主体内,注入上述电解液后,利用垫片和封口体将电池壳体主体的开口部封口,制作试验电池单元。

[0081] 将该试验电池单元在25℃的环境下以0.2C的恒定电流进行恒定电流充电,直至电池电压达到4.2V为止,其后,进行恒定电压充电,直至电流值达到0.02C为止。接着,以0.05C的恒定电流进行放电,直至电池电压达到2.5V为止。

[0082] 将充放电后的试验电池单元在干燥室内拆解,采取追加层的试样。对于所采取的试样,利用上述条件进行粉末X射线衍射测定,得到X射线衍射图案。其结果,确认到显示为属于空间群Fm3m的晶体结构的衍射峰。此外,通过ICP对该试样进行组成分析的结果,组成为$LiFeO_2$。即,通过对试验电池单元进行充放电,从而形成了包含具有属于空间群Fm3m的晶体结构的$LiFeO_2$的追加层。此外,在自追加层采取的试样中未确认到Li_5FeO_4成分,由此可推测:通过上述充放电,追加层内的Li_5FeO_4几乎全部转换成上述$LiFeO_2$。

[0083] <实施例2>

[0084] 在正极的追加层用浆料的制备中,使用Li_6MnO_4(平均粒径:1μm)来代替Li_5FeO_4(平均粒径:1μm),除此之外,与实施例1同样操作,制作试验电池单元。

[0085] 与实施例1同样地对实施例2的试验电池单元进行充放电,进行追加层的分析。其结果,能够形成包含具有属于空间群Fm3m的晶体结构的$LiMnO_2$的追加层。此外可推测:通过充放电,追加层内的Li_6MnO_4几乎全部转换成上述$LiMnO_2$。

[0086] <实施例3>

[0087] 在正极的追加层用浆料的制备中,使用Li_2CuO_2(平均粒径:1μm)来代替Li_5FeO_4(平均粒径:1μm),除此之外,与实施例1同样操作,制作试验电池单元。

[0088] 与实施例1同样地对实施例3的试验电池单元进行充放电，进行追加层的分析。其结果，能够形成包含具有属于空间群C2/m的晶体结构的$LiCuO_2$的追加层。此外可推测：通过充放电，追加层内的Li_2CuO_2几乎全部转换成上述$LiCuO_2$。

[0089] <实施例4>

[0090] 在正极的追加层用浆料的制备中，使用Li_2NiO_2(平均粒径：1μm)来代替Li_5FeO_4(平均粒径：1μm)，除此之外，与实施例1同样操作，制作试验电池单元。

[0091] 与实施例1同样地对实施例4的试验电池单元进行充放电，进行追加层的分析。其结果，能够形成包含具有属于空间群P3m1的晶体结构的$LiNiO_2$的追加层。此外可推测：通过充放电，追加层内的Li_2NiO_2几乎全部转换成上述$LiNiO_2$。

[0092] <实施例5>

[0093] 在正极的制作中，将追加层的单位面积重量设定为3.8g/m^2，除此之外，与实施例1同样操作，制作试验电池单元，进行充放电。

[0094] <实施例6>

[0095] 在正极的制作中，将追加层的单位面积重量设定为50g/m^2，除此之外，与实施例1同样操作，制作试验电池单元，进行充放电。

[0096] <实施例7>

[0097] 在正极的追加层用浆料的制备中，使用Li_2NiO_2(平均粒径：1μm)来代替Li_5FeO_4(平均粒径：1μm)，除此之外，与实施例1同样操作，制作试验电池单元。

[0098] 针对实施例7的试验电池单元，将进行充电的电池电压变更为4.1V，除此之外，与实施例1同样地进行充放电，进行追加层的分析。其结果，能够形成包含具有属于空间群Immm和P3m1这两种的晶体结构的$Li_{1.4}NiO_2$的追加层。此外可推测：通过充放电，追加层内的Li_2NiO_2几乎全部转换成上述$Li_{1.4}NiO_2$。

[0099] <实施例8>

[0100] 在正极的追加层用浆料的制备中，使用$Li_2Cu_{0.6}Ni_{0.4}O_2$(平均粒径：1μm)来代替Li_5FeO_4(平均粒径：1μm)，除此之外，与实施例1同样操作，制作试验电池单元。

[0101] 与实施例1同样地对实施例8的试验电池单元进行充放电，进行追加层的分析。其结果，能够形成包含具有属于空间群C2/m的晶体结构的$LiCu_{0.6}Ni_{0.4}O_2$的追加层。此外可推测：通过充放电，追加层内的$Li_2Cu_{0.6}Ni_{0.4}O_2$几乎全部转换成上述$LiCu_{0.6}Ni_{0.4}O_2$。

[0102] <实施例9>

[0103] 在正极的制作中，将追加层用浆料涂布于铝箔，在该涂膜上涂布正极复合材料层用浆料，除此之外，与实施例1同样操作，制作试验电池单元。正极的追加层位于铝箔与正极复合材料层之间(即，追加层的位置为正极集电体侧)。与实施例1同样地对实施例9的试验电池单元进行充放电。

[0104] <实施例10>

[0105] 在正极的制作中，将追加层用浆料涂布于铝箔，在该涂膜上涂布正极复合材料层用浆料，除此之外，与实施例2同样操作，制作试验电池单元。正极的追加层位于铝箔与正极复合材料层之间(即，追加层的位置为正极集电体侧)。与实施例2同样地对实施例10的试验电池单元进行充放电。

[0106] <实施例11>

[0107] 在正极的制作中,将追加层用浆料涂布于铝箔,在该涂膜上涂布正极复合材料层用浆料,除此之外,与实施例3同样操作,制作试验电池单元。与实施例3同样地对实施例11的试验电池单元进行充放电。

[0108] 〈实施例12〉

[0109] 在正极的制作中,将追加层用浆料涂布于铝箔,在该涂膜上涂布正极复合材料层用浆料,除此之外,与实施例4同样操作,制作试验电池单元。与实施例4同样地对实施例12的试验电池单元进行充放电。

[0110] 〈实施例13〉

[0111] 在正极的制作中,将追加层用浆料涂布于铝箔,在该涂膜上涂布正极复合材料层用浆料,除此之外,与实施例5同样操作,制作试验电池单元。与实施例5同样地对实施例13的试验电池单元进行充放电。

[0112] 〈实施例14〉

[0113] 在正极的制作中,将追加层用浆料涂布于铝箔,在该涂膜上涂布正极复合材料层用浆料,除此之外,与实施例6同样操作,制作试验电池单元。与实施例6同样地对实施例14的试验电池单元进行充放电。

[0114] 〈实施例15〉

[0115] 在正极的制作中,使用Li_5FeO_4(平均粒径:0.3μm)来代替Li_5FeO_4(平均粒径:1μm),将追加层用浆料涂布于铝箔,在该涂膜上涂布正极复合材料层用浆料,除此之外,与实施例1同样操作,制作试验电池单元。与实施例1同样地对实施例15的试验电池单元进行充放电。

[0116] 〈实施例16〉

[0117] 在正极的制作中,使用Li_5FeO_4(平均粒径:1.5μm)来代替Li_5FeO_4(平均粒径:1μm),将追加层用浆料涂布于铝箔,在该涂膜上涂布正极复合材料层用浆料,除此之外,与实施例1同样操作,制作试验电池单元。与实施例1同样地对实施例16的试验电池单元进行充放电。

[0118] 〈比较例1〉

[0119] 在正极的追加层用浆料的制备中,使用Al_2O_3(平均粒径:1μm)来代替Li_5FeO_4(平均粒径:1μm),除此之外,与实施例1同样操作,制作试验电池单元,进行充放电。

[0120] 〈比较例2〉

[0121] 在正极的制作中,使用Al_2O_3(平均粒径:1μm)来代替Li_5FeO_4(平均粒径:1μm),除此之外,与实施例1同样操作,制作试验电池单元。将追加层用浆料涂布于铝箔,在该涂膜上涂布正极复合材料层用浆料,除此之外,与实施例1同样操作,制作试验电池单元,进行充放电。

[0122] 〈比较例3〉

[0123] 在正极的制作中,将追加层的单位面积重量设定为$2g/m^2$,将追加层用浆料涂布于铝箔,在该涂膜上涂布正极复合材料层用浆料,除此之外,与实施例9同样操作,制作试验电池单元。与实施例1同样地对比较例3的试验电池单元进行充放电。

[0124] 〈比较例4〉

[0125] 在正极的制作中,将追加层的单位面积重量设定为$2g/m^2$,除此之外,与实施例1同样操作,制作试验电池单元,进行充放电。

[0126] [钉刺试验]

[0127] 针对各实施例和各比较例的试验电池单元,利用下述步骤来进行试验。将评价结果示于表1。

[0128] (1)在25℃的环境下,以0.2C的恒定电流进行充电,直至电池电压达到4.2V为止,其后,以恒定电压接着进行充电,直至电流值达到0.02C为止。

[0129] (2)在25℃的环境下,使粗度为2.7mmφ的圆钉的前端接触在(1)中进行了充电的试验电池单元的侧面中央部,使圆钉以1mm/秒的速度沿着电池的直径方向进行穿刺,在刚刚检测到由内部短路导致的电池电压下降后,停止圆钉的穿刺。

[0130] (3)测定有底圆筒形状的电池壳体主体的侧面的温度,求出最高到达温度。

[0131] [表1]

[0132]

	追加层		追加层的位置	追加层的单位面积重量（g/m^2）	正极复合材料层的单位面积重量（g/m^2）	非活性材料的平均粒径（μm）	钉刺试验最高到达电池温度/℃
	充电前	充电后					
实施例1	Li_5FeO_4	$LiFeO_2$	分隔件侧	10	270	1	490
实施例2	Li_6MnO_4	$LiMnO_2$	分隔件侧	10	270	1	490
实施例3	Li_2CuO_2	$LiCuO_2$	分隔件侧	10	270	1	490
实施例4	Li_2NiO_2	$LiNiO_2$	分隔件侧	10	270	1	500
实施例5	Li_5FeO_4	$LiFeO_2$	分隔件侧	3.8	270	1	490
实施例6	Li_5FeO_4	$LiFeO_2$	分隔件侧	50	270	1	490
实施例7	Li_2NiO_2	$Li_{1.4}NiO_2$	分隔件侧	10	270	1	500
实施例8	$Li_2Cu_{0.6}Ni_{0.4}O_2$	$LiCu_{0.6}Ni_{0.4}O_2$	分隔件侧	10	270	1	490
实施例9	Li_5FeO_4	$LiFeO_2$	集电体侧	10	270	1	490
实施例10	Li_6MnO_4	$LiMnO_2$	集电体侧	10	270	1	490
实施例11	Li_2CuO_2	$LiCuO_2$	集电体侧	10	270	1	490
实施例12	Li_2NiO_2	$LiNiO_2$	集电体侧	10	270	1	500
实施例13	Li_5FeO_4	$LiFeO_2$	集电体侧	3.8	270	1	490
实施例14	Li_5FeO_4	$LiFeO_2$	集电体侧	50	270	1	490
实施例15	Li_5FeO_4	$LiFeO_2$	集电体侧	10	270	0.3	500
实施例16	Li_5FeO_4	$LiFeO_2$	集电体侧	10	270	1.5	490
比较例1		Al_2O_3	分隔件侧	10	270	1	590
比较例2		Al_2O_3	集电体侧	10	270	1	620
比较例3	Li_5FeO_4	$LiFeO_2$	集电体侧	2	270	1	630
比较例4	Li_5FeO_4	$LiFeO_2$	分隔件侧	2	270	1	630

[0133] 与使用具备不含上述非活性材料或包含上述非活性材料但单位面积重量小于$3.8g/m^2$的追加层的正极的比较例1～4相比，使用具备包含具有属于空间群Fm3m、C2/M、

Immm、P3m1中任意者的晶体结构的含Li过渡金属氧化物(非活性材料)并且单位面积重量为3.8g/m^2以上且50g/m^2以下的追加层的正极的实施例1～16能够将钉刺试验时的电池的最高到达温度抑制得较低。即可以说:实施例1～16能够抑制因异物的刺穿而发生内部短路时的电池温度的上升。

[0134] <实施例17>

[0135] 以Li_5FeO_4(平均粒径:1μm)为94质量份、正极活性物质(组成:$LiNi_{0.88}Co_{0.09}Al_{0.03}O_2$)为5质量份、乙炔黑为0.5质量份、聚偏二氟乙烯为0.5质量份的比例进行混合,制备追加层用浆料;将追加层用浆料涂布于铝箔,在该涂膜上涂布正极复合材料层用浆料,除此之外,与实施例9同样操作,制作试验电池单元。与实施例1同样地对实施例17的试验电池单元进行充放电。

[0136] <实施例18>

[0137] 以Li_5FeO_4(平均粒径:1μm)为60质量份、正极活性物质(组成:$LiNi_{0.88}Co_{0.09}Al_{0.03}O_2$)为29质量份、乙炔黑为0.5质量份、聚偏二氟乙烯为0.5质量份的比例进行混合,制备追加层用浆料;将追加层用浆料涂布于铝箔,在该涂膜上涂布正极复合材料层用浆料,除此之外,与实施例9同样操作,制作试验电池单元。与实施例1同样地对实施例18的试验电池单元进行充放电。

[0138] <比较例5>

[0139] 以Li_5FeO_4(平均粒径:1μm)为40质量份、正极活性物质(组成:$LiNi_{0.88}Co_{0.09}Al_{0.03}O_2$)为59质量份、乙炔黑为0.5质量份、聚偏二氟乙烯为0.5质量份的比例进行混合,制备追加层用浆料;将追加层用浆料涂布于铝箔,在该涂膜上涂布正极复合材料层用浆料,除此之外,与实施例9同样操作,制作试验电池单元。与实施例1同样地对比较例5的试验电池单元进行充放电。

[0140] 将实施例17～18和比较例5的充放电后的试验电池单元在干燥室内进行拆解,采取追加层的试样。在自追加层采取的试样中未确认到Li_5FeO_4成分,几乎全部为$LiFeO_2$成分。即,关于追加层中的$LiFeO_2$的含量,实施例17达到94质量%、实施例18达到60质量%、比较例5达到40质量%。

[0141] 对于实施例17～18和比较例5的试验电池单元,进行上述钉刺试验,测定最高到达温度。其结果,实施例17为500℃、实施例18为500℃,比较例5为630℃。根据这些结果,为了抑制因异物的刺穿而发生内部短路时的电池温度上升,需要使追加层中的非活性材料的含量为60质量%以上。

[0142] 附图标记说明

[0143] 10 锂离子二次电池

[0144] 11 正极

[0145] 12 负极

[0146] 13 分隔件

[0147] 14 电极体

[0148] 15 电池壳体

[0149] 16 壳体主体

[0150] 17 封口体

[0151] 18,19 绝缘板

[0152] 20 正极引线

[0153] 21 负极引线

[0154] 22 鼓起部

[0155] 23 过滤器

[0156] 24 下阀体

[0157] 25 绝缘部件

[0158] 26 上阀体

[0159] 27 盖体

[0160] 28 垫片

[0161] 30 正极集电体

[0162] 32 正极复合材料层

[0163] 34 追加层

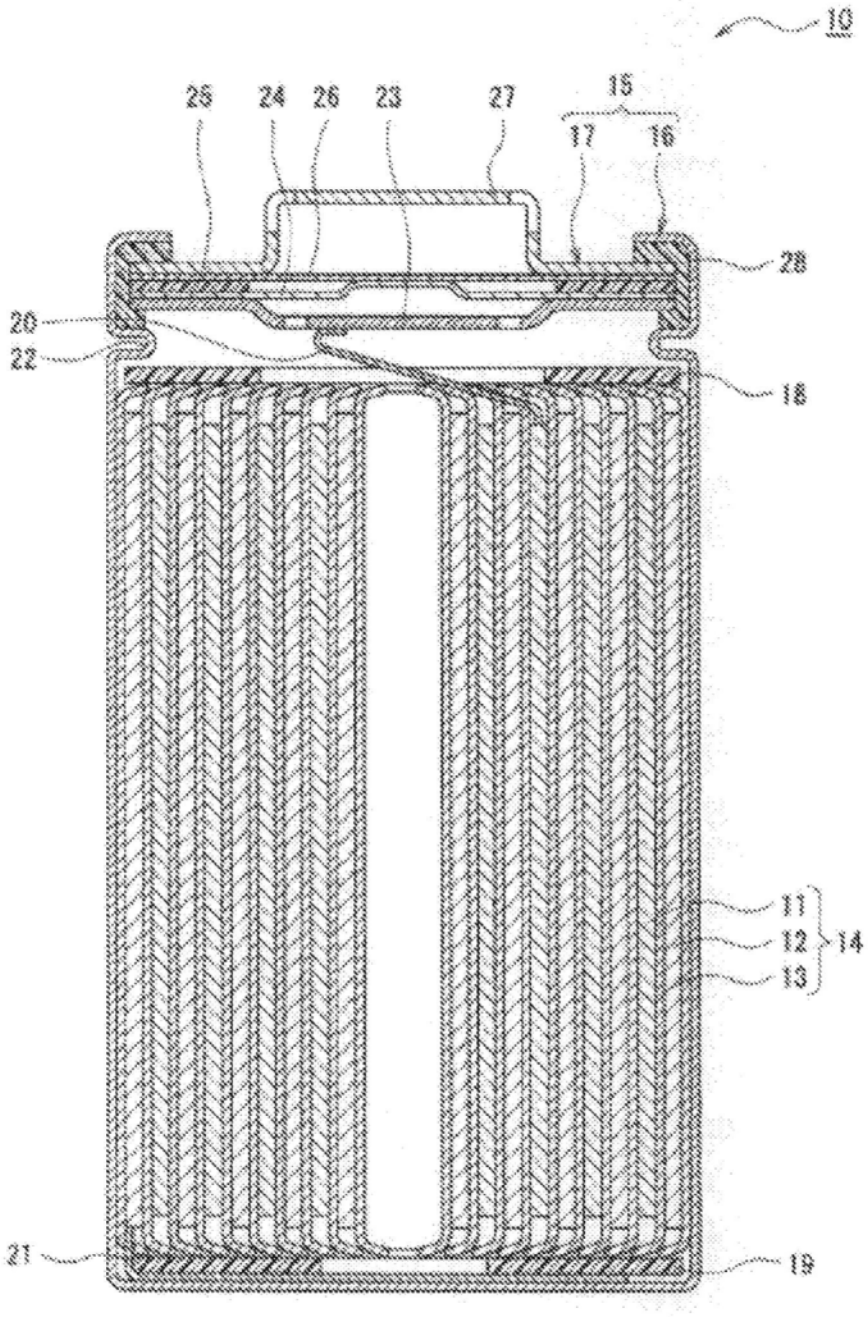


图1

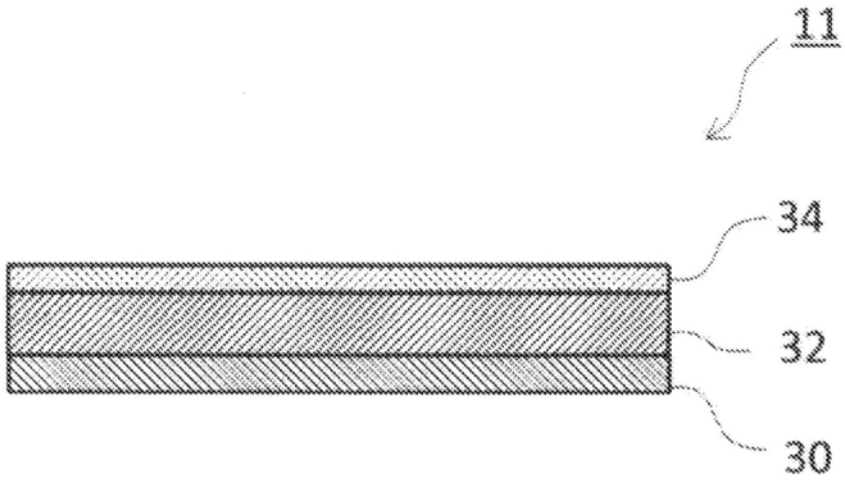


图2

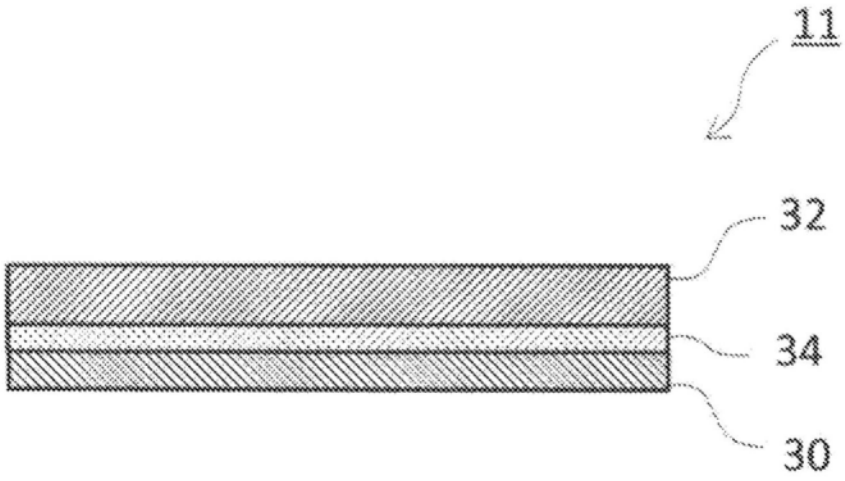


图3

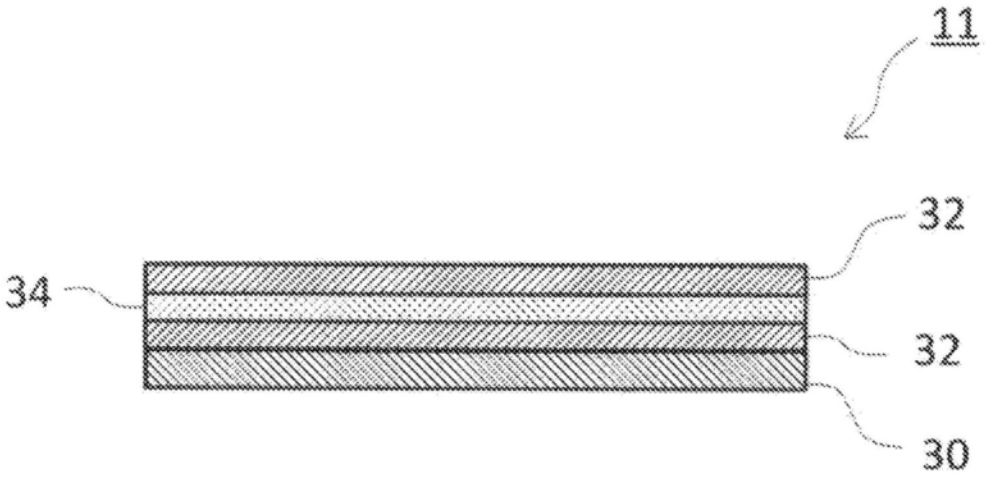


图4