



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102447131 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 09

(21) 申请号 201110303007. 7

(22) 申请日 2011. 09. 29

(30) 优先权数据

2010-220325 2010. 09. 30 JP

(71) 申请人 三洋电机株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 小林径 福井厚史 砂野泰三

神野丸男

(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 10/0525(2010. 01)

H01M 4/66(2006. 01)

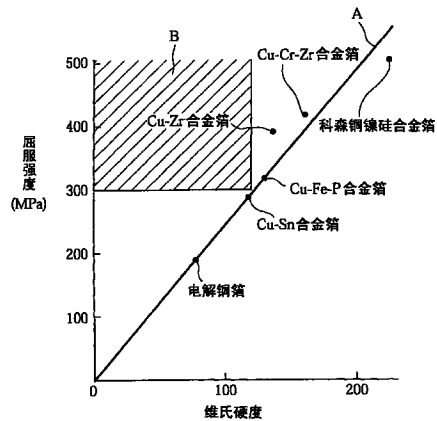
权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 1 页

(54) 发明名称

锂二次电池

(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种锂二次电池,该锂离子二次电池使用了与锂合金化的负极活性物质,通过制成能够自由调整负极集电体的屈服强度(拉伸强度)和维氏硬度的构成,能够抑制负极活性物质的脱落、并且抑制负极的变形。该锂二次电池具有在负极集电体的至少一个面上形成有负极合剂层的负极、正极和隔膜,上述负极合剂层中包含由硅形成的负极活性物质,上述负极集电体具备由 Cu-Fe-P 合金箔形成的基材和设置于该基材的两面且由纯铜形成的表面层,该表面层的维氏硬度为 120、且比上述基材的维氏硬度低地构成,并且,上述负极集电体的屈服强度为 308MPa。



1. 一种锂二次电池,该锂二次电池具有在负极集电体的至少一个面上形成有负极合剂层的负极、正极和隔膜,上述负极合剂层中包含由与锂合金化的金属元素形成的负极活性物质,该锂二次电池的特征在于,

上述负极集电体由箔状的基材和设置于该基材的两面中至少形成上述负极合剂层的面上的表面层构成,该表面层的维氏硬度为 120 以下,且比上述基材的维氏硬度低地构成,并且,上述负极集电体的屈服强度限制为 300MPa 以上。

2. 根据权利要求 1 所述的锂二次电池,其中,上述负极集电体的基材由铜合金形成,上述负极集电体的表面层由纯铜形成。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的锂二次电池,其中,上述负极集电体的表面层的孔隙率为 30% 以上。

4. 根据权利要求 1~3 中任一项所述的锂二次电池,其中,上述负极集电体的表面层与上述负极活性物质相比莫氏硬度较低。

5. 根据权利要求 4 所述的锂二次电池,其中,上述负极活性物质以硅作为主成分。

锂二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子二次电池,尤其涉及使用了与锂合金化的负极活性物质的圆筒型锂离子二次电池。

背景技术

[0002] 近年来,移动电话、笔记本电脑、个人数字助理(PDA, Personal Digital Assistant)等移动设备的耗电正在急速增大。与此相伴,对锂离子二次电池的高容量化的要求正在提高。然而,使用一直以来广泛使用的石墨材料作为负极活性物质时,难以充分地增大锂离子二次电池的容量。因此,正在积极进行具有比石墨材料高的容量的负极活性物质的研究。

[0003] 作为现在提出的新负极活性物质的代表例,可列举出硅、锗、锡等与锂形成合金的材料。这些当中,硅由于每 1g 显示约 4000mAh 的高理论容量,所以作为能实现高容量化的负极活性物质,硅、硅合金受到很大瞩目(例如参照下述专利文献 1)。

[0004] 然而,硅等与锂合金化的负极活性物质伴随着锂的吸藏、放出,体积发生很大变化。因此,将使用了与锂合金化的负极活性物质的电池进行充放电时,伴随着负极活性物质的体积变化,负极活性物质与负极集电体之间产生应力。因此,具有负极活性物质从负极集电体脱落、能够充放电的容量随着循环而减少的课题。另一方面,当制成负极活性物质不从负极集电体脱落的构成时,具有如下课题:由于伴随负极活性物质的体积变化而产生的应力,使得负极发生折断、皱褶、弯曲等变形,由于卷取电极体的错位、隔膜的损伤等,有时使得正极与负极发生短路。

[0005] 考虑到这种情况,例如提出了使用拉伸强度为 $400\text{N}/\text{mm}^2$ 以上、表面粗糙度 Ra 为 $0.01 \sim 1\ \mu\text{m}$ 的铜合金箔作为负极集电体(参照下述专利文献 2)。此外,该文献中记载了如下主旨:通过使用拉伸强度为 $400\text{N}/\text{mm}^2$ 以上的负极集电体,能够抑制负极的变形,并且,通过使用表面粗糙度 Ra 为 $0.01 \sim 1\ \mu\text{m}$ 的负极集电体,能够抑制负极活性物质的脱落。

[0006] 进而,提出了使用拉伸强度为 $150\text{N}/\text{mm}^2$ 以上且 $400\text{N}/\text{mm}^2$ 以下、且维氏硬度为 100HV 以上且 300HV 以下的负极集电体的方案(参照下述专利文献 3)。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献 1:日本特开 2008-243661 号公报

[0010] 专利文献 2:日本特开 2003-7305 号公报

[0011] 专利文献 3:日本特开 2003-86186 号公报

发明内容

[0012] 发明要解决的问题

[0013] 然而,如专利文献 2 中记载的方案那样,使用表面粗糙度 Ra 为 $0.01 \sim 1\ \mu\text{m}$ 的负极集电体时,无法充分地防止负极活性物质的脱落。这是由于,当负极集电体存在凹凸时,

负极集电体与负极活性物质之间的接触仅在负极集电体的凸部,所以,无法充分地确保两者的接触面积。

[0014] 此外,在专利文献 3 中记载的方案中,负极集电体由例如铜 (Cu) 箔或镍箔等金属箔、或铜合金箔、镍合金箔或不锈钢箔等合金箔构成(即,由单一材料构成负极集电体)。但是,拉伸强度与维氏硬度在各材料中具有固有的值,并且,两者间的相关关系极其高(具体而言,存在拉伸强度越大则维氏硬度变得越高的关系)。因此,无法自由地选择负极集电体的拉伸强度和维氏硬度。因此,具有如下课题:无法充分地发挥充分防止负极活性物质的脱落、或者抑制负极的变形这样的效果。

[0015] 本发明是鉴于所述问题而进行的,其目的在于提供一种锂二次电池,该锂离子二次电池使用了与锂合金化的负极活性物质,通过制成能够自由调整负极集电体的屈服强度(拉伸强度)和维氏硬度的构成,能够抑制负极活性物质的脱落,并且抑制负极的变形。

[0016] 用于解决问题的方案

[0017] 为了达成上述目的,本发明的特征在于,该锂二次电池具有在负极集电体的至少一个面上形成有负极合剂层的负极、正极和隔膜,上述负极合剂层中包含由与锂合金化的金属元素形成的负极活性物质,上述负极集电体由箔状的基材和设置于该基材的两面中至少形成上述负极合剂层的面上的表面层构成,该表面层的维氏硬度为 120 以下、且比上述基材的维氏硬度低地构成,并且,上述负极集电体的屈服强度限制为 300MPa 以上。

[0018] 如上所述,屈服强度(拉伸强度)与维氏硬度在各材料中具有固有的值,并且,两者间的相关关系极其高(具体而言,存在若屈服强度越大则维氏硬度变得越高的关系)。具体而言,当改变负极集电体的材质时,屈服强度与维氏硬度被限制在图 1 的线段 A 或其附近,不能按照大大远离线段 A 的方式设计。因此,无法自由地选择负极集电体的屈服强度和维氏硬度。

[0019] 因此,如上述构成那样,制成如下构成:由基材和表面层构成负极集电体,通过基材来调整屈服强度,通过表面层来调整维氏硬度。若为这种构成,则能够自由地设定屈服强度和维氏硬度(具体而言,在图 1 的区域 B 所示的范围[能够抑制负极活性物质的脱落、并且抑制负极的变形的范围]内,能够自由地规定屈服强度和维氏硬度)。这样,若能够自由地规定屈服强度和维氏硬度,则能够根据负极活性物质的种类、制作负极时的压延时的压力等来制作负极集电体,所以能够充分地发挥抑制负极活性物质的脱落、并且抑制负极的变形这样的作用效果。

[0020] 这里,将表面层的维氏硬度限制为 120 以下是由于,若维氏硬度为 120 以下,则负极集电体的表面的形状容易变形为负极活性物质的颗粒的形状。因此,将负极活性物质涂布到负极集电体上后进行压延时,负极集电体的表面沿着负极活性物质的形状发生变形,负极集电体与负极活性物质的接触面积变大。其结果是,即使伴随着充放电,因负极活性物质的体积变化而产生应力,也能够抑制负极活性物质从负极集电体脱落。

[0021] 此外,将负极集电体的屈服强度限制为 300MPa 以上是由于,若屈服强度为 300MPa 以上,则即使伴随充放电因负极活性物质的体积变化而产生应力,也可抑制负极集电体发生折断、皱褶等变形,所以能够抑制电池内的短路。另外,本说明书中,屈服强度是指 JIS Z 2241 的总伸长法中测定的 $\sigma_{0.1}$ (1%)。

[0022] 进而,按照表面层的维氏硬度比基材的维氏硬度低的方式构成是由于,如上所述,

存在若屈服强度越大则维氏硬度变得越高的关系,所以,若用于维持屈服强度的基材的维氏硬度变得比与屈服强度无关的表面层的维氏硬度低,则无法将负极集电体的屈服强度限制为 300MPa 以上。换言之,按照表面层的维氏硬度比基材的维氏硬度低的方式构成的必要条件明确为通过基材来调整屈服强度。

[0023] 优选的是,上述负极集电体的基材由铜合金形成,上述负极集电体的表面层由纯铜形成。

[0024] 在纯铜中添加有其它金属的铜合金与纯铜相比屈服强度较大,维氏硬度变高。因此,若在负极集电体的基材中使用屈服强度大的铜合金、另一方面在表面层中使用维氏硬度低的纯铜,则容易将表面层的维氏硬度限制在 120 以下、并且将负极集电体的屈服强度限制在 300MPa 以上。另外,铜及铜合金由于电导率均高,所以能够充分地发挥作为负极集电体的基本功能。

[0025] 上述负极集电体的表面层的孔隙率优选为 30% 以上。

[0026] 孔隙率变得越大,则材料中的孔隙变得越大、或者材料表面的凹凸变得越大,所以,即使是相同元素,也存在孔隙率越大则维氏硬度变得越低的倾向。因此,若将孔隙率设定为 30% 以上,则能够容易地降低维氏硬度。

[0027] 另外,本说明书中孔隙率是指相对于材料的最大厚度的孔隙所占的比例。具体而言,可以通过下述 (1) 式算出。

[0028]
$$\text{孔隙率} = (\text{每单位面积表面层的重量}) / \{(\text{表面层的微测厚度}) \times (\text{表面层的材料的密度})\} \cdots (1)$$

[0029] 上述负极集电体的表面层优选与上述负极活性物质相比莫氏硬度较低。

[0030] 这是由于,若负极集电体的表面层的莫氏硬度比负极活性物质的莫氏硬度高,则将负极活性物质涂布到负极集电体上进行压延时,负极活性物质颗粒有时发生开裂、微粉化等破坏。

[0031] 另外,考虑到这种情况,负极活性物质的莫氏硬度优选为 7 以上。若为这种构成,则压延时,负极活性物质颗粒不会开裂、或微粉化,容易使负极集电体的表面的形状沿着负极活性物质的颗粒的形状发生变形。此外,作为表面层,能够选择各种材质。

[0032] 上述负极活性物质优选以硅作为主成分。

[0033] 这样限制是由于,硅的理论容量大、且莫氏硬度高达 7,所以,认为在实施本发明的方面最佳。另外,以硅作为主成分意味着包含 50 原子% 以上的硅。

[0034] 发明的效果

[0035] 根据本发明,通过将使用了与锂合金化的负极活性物质的锂离子二次电池制成能够自由地调整负极集电体的屈服强度和维氏硬度的构成,从而发挥能够抑制负极活性物质的脱落、并且抑制负极的变形这样的优异效果。

附图说明

[0036] 图 1 是表示维氏硬度与屈服强度的关系的图表。

具体实施方式

[0037] 以下,基于下述方式对本发明进一步详细说明,但本发明不受以下方式的任何限

定,在不改变其主旨的范围内可以适当变更而实施。

[0038] [负极的制作]

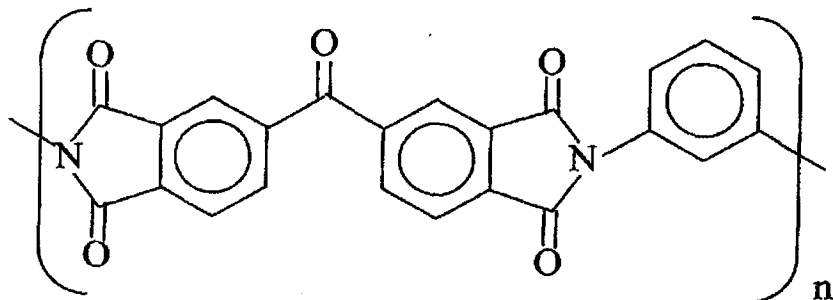
[0039] 首先,按照以下的要领来制作负极活性物质。即,将设置于还原炉内的硅芯通电加热至 800℃。然后,通过向还原炉内供给高纯度的甲硅烷气体 (SiH₄) 与氢气混合而成的混合气体,从而使硅芯的表面析出多晶硅,制作多晶硅块。将该多晶硅块粉碎后,进行分级,从而制作作为负极活性物质的多晶硅颗粒 (纯度 :99%)。

[0040] 另外,上述多晶硅颗粒的微晶尺寸为 32nm,多晶硅颗粒的平均粒径为 10 μ m。关于上述微晶尺寸,通过粉末 X 射线衍射求出硅的 (111) 面的峰的半值宽度,再通过 scherrer 公式算出。此外,上述平均粒径通过激光衍射法求出。

[0041] 接着,上述负极活性物质、作为导电剂的石墨粉末 (平均粒径 :3.5 μ m) 和作为粘结剂的清漆以质量比 100 : 3 : 8.6 加入到作为分散介质的 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮中并进行混合,从而调制负极合剂浆料。上述清漆是热塑性聚酰亚胺树脂的前体,使用具有下述化学式 1 所示的分子构造的物质 (玻璃化转变温度为约 300℃、重均分子量为约 50000)。

[0042] 化学式 1

[0043]



[0044] 与上述负极合剂浆料的调制同时制作负极集电体。首先,准备作为基材的 Cu-Fe-P 合金箔 (厚度 :18 μ m) 后,使用电解镀铜法,在该基材的两面上形成由纯铜形成的表面层。另外,该表面层的厚度 (每一面的厚度) 为 1.0 μ m,表面层的孔隙率为 30%。表面层的厚度由镀覆前后的微测厚度之差算出,表面层的孔隙率由前述 (1) 式算出。

[0045] 接着,在 25℃ 的空气气氛中,在上述负极集电体的两面涂布上述负极合剂浆料后,在 120℃ 的空气气氛中使其干燥。然后,在 25℃ 的空气气氛中进行压延,进一步在 400℃ 的氩气氛中热处理 10 小时。另外,压延时的压力为 1tonf/cm。然后,将所得到的结构体切成宽 35.7mm 的带状,在其上安装由镍构成的负极集电片,从而制作了负极。

[0046] [正极的制作]

[0047] 首先,使用乳钵,将 Li₂CO₃ 和 CoCO₃ 按照 Li 与 Co 的摩尔比为 1 : 1 的方式混合后,在 800℃ 的空气气氛中热处理 24 小时,进一步粉碎,从而制作作为正极活性物质的钴酸锂 (LiCoO₂) 的粉末。该钴酸锂粉末的平均粒径为 11 μ m,此外,钴酸锂粉末的 BET 比表面积为 0.37m²/g。

[0048] 接着,将上述正极活性物质、作为导电剂的炭材料粉末 (平均粒径 :2 μ m) 和作为粘结剂的聚偏氟乙烯以质量比 95 : 2.5 : 2.5 加入到作为分散介质的 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮中并进行混练,从而调制正极合剂浆料。接着,将该正极合剂浆料涂布到由铝箔形成的正极集电体 (厚度 15 μ m) 的两面,干燥后,进行压延。然后,将所得到的构件切成宽 33.7mm 的带状,安装铝制的正极集电片,从而制作了正极。

[0049] [非水电解液的调制]

[0050] 首先,在 4-氟碳酸亚乙酯 (FEC) 与碳酸甲乙酯 (EMC) 以 2 : 8 的体积比混合而成的混合溶剂中溶解六氟磷酸锂 (LiPF₆),使其达到 1.0mol/l 的浓度。然后,在该溶液中溶解 0.4 质量%的二氧化碳气体,从而调制了非水电解液。

[0051] [电池的制作]

[0052] 使上述正负两极隔着隔膜对置,以外径 4mm 的卷芯卷取后,拔出卷芯,从而制作螺旋状电极体。另外,作为隔膜,使用锂离子透过性的聚乙烯制微多孔膜(厚度:20 μm)。

[0053] 接着,将上述螺旋状电极体收纳到圆筒状的电池罐内,将设置于正极上的正极集电片与正极盖的正极外部端子连接,并且将设置于负极上的负极集电片与电池罐连接。然后,向电池罐内注入上述的非水电解液后,将电池罐与正极盖介由绝缘密封件接合,从而制作了圆筒型的锂离子二次电池。

[0054] 另外,上述锂离子二次电池的直径为 12.8mm,高度为 37.7mm。此外,在电池的组装时,以 4.2V 的充电终止电压为基准时的设计容量为 900mAh。

[0055] 实施例

[0056] (预实验)

[0057] 对于有时作为负极集电体使用的材料,调查维氏硬度和屈服强度,将其结果示于表 1 及图 1 中。

[0058] 表 1

	材料	维氏硬度	屈服强度 (Mpa)
	电解铜箔	88	185
[0059]	Cu-Sn合金箔	117	285
	Cu-Fe-P合金箔	127	308
	Cu-Zr合金箔	133	385
	Cu-Cr-Zr合金箔	160	414
	科森铜镍硅合金箔	226	494

[0060] 维氏硬度与屈服强度在各材料中为固有的值,并且,由材料表 1 及图 1 表明的那样,可知维氏硬度与屈服强度略成比例关系(维氏硬度越高,则屈服强度变得越大)。因此,由单一材料构成负极集电体时,该负极集电体的维氏硬度与屈服强度变成图 1 的线段 A 或线段 A 的附近的值,无法按照大大远离线段 A 的方式设计。

[0061] (正式实验)

[0062] (实施例 1)

[0063] 与上述具体实施方式所示的方法同样地制作电池。

[0064] 以下将这样制作的电池称为电池 A1。

[0065] (实施例 2 ~ 6)

[0066] 作为负极集电体的基材,使用 Cu-Zr 合金箔,并且,将表面层的厚度和表面层的孔隙率分别设定为:表面层的厚度为 1.3 μm 且表面层的孔隙率为 40%;表面层的厚度为 2.0 μm 且表面层的孔隙率为 33%;表面层的厚度为 2.8 μm 且表面层的孔隙率为 30%;表

面层的厚度为 $3.5\ \mu\text{m}$ 且表面层的孔隙率为 38%；表面层的厚度为 $3.9\ \mu\text{m}$ 且表面层的孔隙率为 32%，除此以外，与上述实施例 1 同样地制作了电池。另外，表面层的厚度、表面层的孔隙率可以通过调整镀覆时间、电流密度等来调整。这在下述的实施例 7、8、比较例 2、4、7、10 中也同样。

[0067] 以下分别将这样制作的电池称为电池 A2 ~ A6。

[0068] (实施例 7)

[0069] 作为负极集电体的基材，使用 Cu-Cr-Zr 合金箔，并且，将表面层的厚度设定为 $2.8\ \mu\text{m}$ ，将表面层的孔隙率设定为 30%，除此以外与上述实施例 1 同样地制作了电池。

[0070] 以下将这样制作的电池称为电池 A7。

[0071] (实施例 8)

[0072] 作为负极集电体的基材，使用科森铜镍硅合金 (Corson alloy) 箔，并且，将表面层的厚度设定为 $3.9\ \mu\text{m}$ ，将表面层的孔隙率设定为 32%，除此以外与上述实施例 1 同样地制作了电池。

[0073] 以下将这样制作的电池称为电池 A8。

[0074] (比较例 1)

[0075] 作为负极集电体的基材，使用电解铜箔，并且，不形成表面层，除此以外与上述实施例 1 同样地制作了电池。

[0076] 以下将这样制作的电池称为电池 Z1。

[0077] (比较例 2)

[0078] 通过电解镀法在基材的两面形成厚度为 $2.0\ \mu\text{m}$ 且孔隙率为 33% 的由纯铜形成的表面层，除此以外与上述比较例 1 同样地制作电池。

[0079] 以下将这样制作的电池称为电池 Z2。

[0080] (比较例 3)

[0081] 作为负极集电体的基材，使用 Cu-Sn 合金箔，并且，不形成表面层，除此以外与上述实施例 1 同样地制作了电池。

[0082] 以下将这样制作的电池称为电池 Z3。

[0083] (比较例 4)

[0084] 通过电解镀法在基材的两面形成厚度为 $1.0\ \mu\text{m}$ 且孔隙率为 33% 的由纯铜形成的表面层，除此以外与上述比较例 3 同样地制作了电池。

[0085] 以下将这样制作的电池称为电池 Z4。

[0086] (比较例 5)

[0087] 在基材的两面不形成表面层，除此以外与上述实施例 1 同样地制作了电池。

[0088] 以下将这样制作的电池称为电池 Z5。

[0089] (比较例 6)

[0090] 在基材的两面不形成表面层，除此以外与上述实施例 2 同样地制作了电池。

[0091] 以下将这样制作的电池称为电池 Z6。

[0092] (比较例 7)

[0093] 将表面层的厚度设定为 $0.7\ \mu\text{m}$ ，将孔隙率设定为 36%，除此以外与上述实施例 2 同样地制作了电池。

- [0094] 以下将这样制作的电池称为电池 Z7。
- [0095] (比较例 8)
- [0096] 在基材的两面不形成表面层,除此以外与上述实施例 7 同样地制作了电池。
- [0097] 以下将这样制作的电池称为电池 Z8。
- [0098] (比较例 9)
- [0099] 在基材的两面不形成表面层,除此以外与上述实施例 8 同样地制作了电池。
- [0100] 以下将这样制作的电池称为电池 Z9。
- [0101] (比较例 10)
- [0102] 将表面层的厚度设定为 $2.8\ \mu\text{m}$,将孔隙率设定为 30%,除此以外与上述实施例 8 同样地制作了电池。
- [0103] 以下将这样制作的电池称为电池 Z10。
- [0104] (实验 1)
- [0105] 对上述电池 A1 ~ A8、Z1 ~ Z10 中使用的负极板中负极集电体露出的部分,测定屈服强度和维氏硬度,将它们的结果示于下述表 2 中。
- [0106] (实验 2)
- [0107] 在下述条件下对上述电池 A1 ~ A8、Z1 ~ Z10 进行充放电,对下述 (2) 式所示的容量维持率进行了调查,将其结果示于下述表 2 中。
- [0108] 容量维持率 = (第 51 循环的放电容量 / 初期放电容量) $\times 100(\%) \cdots (2)$
- [0109] • 第 1 循环的充放电条件
- [0110] 以 45mA 的电流对各电池进行 4 小时恒定电流充电后,以 180mA 的电流进行恒定电流充电至电池电压达到 4.2V 为止。接着,以 4.2V 的电压进行恒定电压充电至电流值达到 45mA 为止,从而进行了初期充电。
- [0111] 接着,将初期充电完成后的各电池以 180mA 的电流进行恒定电流放电至电池电压达到 2.75V 为止(初期放电)。并且,在该放电时,求出各电池的初期放电容量。
- [0112] • 第 2 循环~第 51 循环的充放电条件
- [0113] 对经上述初期充放电的各电池以 900mA 的电流进行恒定电流充电至电池电压达到 4.2V 为止后,以 4.2V 的电压进行恒定电压充电至电流值达到 45mA 为止。接着,将各电池以 900mA 的电流进行恒定电流放电至电池电压达到 2.75V 为止。以该充放电作为 1 个循环,将充放电进行 50 个循环。并且,在最终循环的放电时,求出各电池的第 51 循环的放电容量。
- [0114] (实验 3)
- [0115] 对于上述实验 1 中反复进行充放电后的各电池,利用 CT 进行剖面观察,确认螺旋状电极体是否有发生弯入。并且,将发生弯入者作为不良,算出不良率,将其结果示于下述表 2 中。另外,试样数目为各电池 20 个。
- [0116] 表 2
- [0117]

电池的种类	基材	表面层			维氏硬度	屈服强度 (MPa)	容量维持率 (%)	变形不良率 (%)
		有无	厚度 (μm)	孔隙率 (%)				
电池 Z 1	电解铜箔	无	-	-	88	185	89.6	100
电池 Z 2		有	2.0	33	77		90.1	100
电池 Z 3	Cu-Sn 合金箔	无	-	-	117	285	89	50
电池 Z 4		有	2.0	33	103		89.8	50
电池 Z 5	Cu-Fe-P 合金箔	无	-	-	127	308	86.3	0
电池 A 1		有	1.0	30	120		90.6	0
电池 Z 6	Cu-Zr 合金箔	无	-	-	133	385	83.3	0
电池 Z 7		有	0.7	36	125		86.6	0
电池 A 2			1.3	40	120		90	0
电池 A 3			2.0	33	113		90.2	0
电池 A 4			2.8	30	97		91	0
电池 A 5			3.5	38	79		91	0
电池 A 6			3.9	32	70		91.2	0
电池 Z 8	Cu-Cr-Zr 合金箔	无	-	-	160	414	75.1	0
电池 A 7		有	2.8	30	111		90.2	0
电池 Z 9	科森铜镍硅合金箔	无	-	-	226	494	74.7	0
电池 Z 10		有	2.8	30	141		82.1	0
电池 A 8			3.9	32	120		88.9	0

[0118] 另外,基材的孔隙率全部为 0%。

[0119] 由表 2 表明的那样,确认到:负极集电体表面的维氏硬度为 120 以下的电池 A1 ~ A8 及电池 Z1 ~ Z4 中,容量维持率为 88.9 ~ 91.2%,容量维持率变高。与此相对,负极集电体表面的维氏硬度超过 120 的电池 Z5 ~ Z9 中,容量维持率为 74.7 ~ 86.6%,容量维持率变低。由该结果可知,若负极集电体表面的维氏硬度为 120 以下,则循环特性提高。

[0120] 作为其理由,维氏硬度低时,负极集电体的表面的形状容易变形为负极活性物质的颗粒的形状。因此,将负极活性物质涂布到负极集电体上进行压延时,由于负极集电体的表面沿着负极活性物质的形状发生变形,所以负极集电体与负极活性物质能够以充分的面积接触。其结果是,即使伴随着充放电因负极活性物质的体积变化而产生应力,也能够抑制负极活性物质从负极集电体脱落。

[0121] 此外,负极集电体的屈服强度不足 300MPa 的电池 Z1 ~ Z4 中,负极集电体发生变形不良,与此相对,负极集电体的屈服强度为 300MPa 以上的电池 A1 ~ A8 及电池 Z5 ~ Z9 中,没有见到变形不良发生。由该结果可知,通过将负极集电体的屈服强度限制为 300MPa 以上,能够通过伴随充放电而产生的负极活性物质的体积变化,抑制负极板的变形。

[0122] 由在负极集电体上不具备表面层的电池 Z1、Z3、Z5、Z6、Z8 表明的那样,越是屈服强度大的材料,维氏硬度变得越大,可知对于不具备表面层的负极集电体而言,难以使屈服强度限制为 300MPa 以上、并且使维氏硬度限制为 120 以下(这已在上述预实验中叙述)。与此相对,在负极集电体上具备表面层的电池 A1 ~ A8 中,屈服强度为 300MPa 以上,并且维

氏硬度达到 120 以下。由此,能够谋求容量维持率的确保,并且抑制变形不良的发生。

[0123] 这里,可知负极集电体的屈服强度可以通过基材的材质来决定(例如,负极集电体的基材为电解铜箔时,不存在表面层的电池 Z1 和存在表面层的电池 Z2 中,屈服强度均达到 185MPa。这由表 2 表明的那样在其它电池中也同样)。

[0124] 另一方面,确认维氏硬度与表面层的厚度及表面层的孔隙率相关。首先,对表面层的孔隙率进行考察时,将具备仅由基材(电解铜箔)形成的负极集电体的电池 Z1 与在基材(电解铜箔)的两面形成了与基材同一材质的表面层的电池 Z2 进行比较时,确认到电池 Z2 与电池 Z1 相比表面层的维氏硬度较低。将电池 Z1 与电池 Z2 的负极集电体进行比较时,在有无表面层这一点上不同,但由于表面层由与基材同一材料构成,所以认为对维氏硬度没有影响。但是,表面层与基材虽然为同一材料,但两者的孔隙率不同。即,表面层的孔隙率为 30%,与此相对,基材的孔隙率为 0%。认为如上所述由于负极集电体表面的孔隙率的差异,导致维氏硬度不同。另外,除了电池 Z2 中使用的负极集电体以外,形成了表面层的所有电池(电池 A1 ~ A8、Z4、Z7、Z10)的负极集电体中的表面层的孔隙率全部为 30%以上。通过如上所述将表面层的孔隙率限制为 30%以上,容易使维氏硬度降低。

[0125] 作为使维氏硬度降低的方法,除了提高表面层的孔隙率的方法以外,还有增大表面层的厚度的方法。例如,对电池 A2 ~ A6、Z7 进行比较时,确认到若增大表面层的厚度,则维氏硬度降低。另外,这由下述事实而表明:即使孔隙率降低时,厚度越大,则维氏硬度也越降低(例如,电池 A3 与电池 A4 的对比)。但是,作为使维氏硬度降低的方法,优选尽可能提高表面层的孔隙率,并仅在即使尽可能提高表面层的空隙率那样的情况下维氏硬度也不降低时增大表面层的厚度。原因在于,若增大表面层的厚度,则负极集电体的厚度变大,不得不与之相应地减小负极合剂层的厚度,所以每单位体积的负极活性物质的填充密度降低。此外,为了增大表面层的厚度,需要延长镀覆时间等,所以有时导致制造成本的高涨。

[0126] 进而,负极集电体的屈服强度变得越大,则越难以使维氏硬度降低。这由以下事实而表明:对电池 A4、A7、Z10 进行比较时,尽管表面层的厚度全部为 $2.8\mu\text{m}$,且表面层的孔隙率全部为 30%,但在负极集电体的屈服强度为 385MPa 的电池 A4 中,维氏硬度为 97,在负极集电体的屈服强度为 414MPa 的电池 A7 中,维氏硬度为 111,在负极集电体的屈服强度为 496MPa 的电池 Z10 中,维氏硬度变为 141。因此,当负极集电体的屈服强度变大时,必须通过使表面层的孔隙率降低、或者增大表面层的厚度,来降低维氏硬度。

[0127] (其它的事项)

[0128] (1) 作为基材的铜合金箔,并不限定于上述情况,只要是铜与选自锡、铁、磷、锆、铬、镍、硅、镁、钴、锌、银、铍、锰及铝组成的组中的至少 1 种金属的合金等即可。具体而言,可例示出下述表 3 所示的铜合金箔。

[0129] 表 3

[0130]

Cu-Sn 合金箔
Cu-Fe-P 合金箔
Cu-Zr 合金箔

Cu-Cr-Zr 合金箔
Cu-Ni-Si-Mg 合金箔 (科森铜镍硅合金箔)
Cu-Ag 合金箔
Cu-Cr 合金箔
Cu-Ti 合金箔
Cu-Be-Co-Ni-Fe 合金箔
Cu-Al-Mn-Fe 合金箔
Cu-Ni-Fe-Mn-Zn 合金箔
Cu-Ni-Si 合金箔

[0131] (2) 将有时作为电池材料使用的各种材料的莫氏硬度示于下述表 4 中。这些材料中, 由于与锂合金化的材料为硅 (莫氏硬度为 7)、锆 (莫氏硬度为 6.5), 所以作为负极集电体的表面层中使用的材料, 可以使用表 5 所示的材料。这些当中, 优选莫氏硬度低的铜、镍、金, 特别优选电导率高的铜、金。进而, 若考虑成本方面, 最优选使用铜。

[0132] 表 4

[0133]

材料	莫氏硬度
硅	7
石墨	1 ~ 2
金刚石	10
锆	6.5
铅	1.5
锌	2.5
镁	2.6

[0134] 表 5

[0135]

材料	莫氏硬度
铜	3

镍	3.8
钴	5.6
铁	4.5
钛	4
金	2.5 ~ 3

[0136] (3) 在负极集电体上涂布负极合剂浆料并干燥后进行压延时的压力并不像上述实施例那样限定于 1.0tonf/cm, 优选为 0.5 ~ 3.0tonf/cm 的范围。其原因在于, 该压力低于 0.5tonf/cm 时, 负极活性物质不能充分地压入到负极集电体中, 所以两者的接触面积变小。另一方面, 超过 3.0tonf/cm 时, 集电体表面的变形饱和, 负极活性物质颗粒受到的应力变大, 所以有时负极活性物质颗粒发生开裂。

[0137] (4) 作为表面层的形成方法, 并不限于上述电镀法, 也可以是化学镀法、蒸镀法、溅射法或 CVD 法。但是, 若考虑生产率, 最优选使用电镀法。

[0138] 产业上的可利用性

[0139] 本发明可以期待开展到例如移动电话、笔记本电脑、PDA 等移动信息终端的驱动电源、HEV 或电动工具之类的适合高输出的驱动电源中。

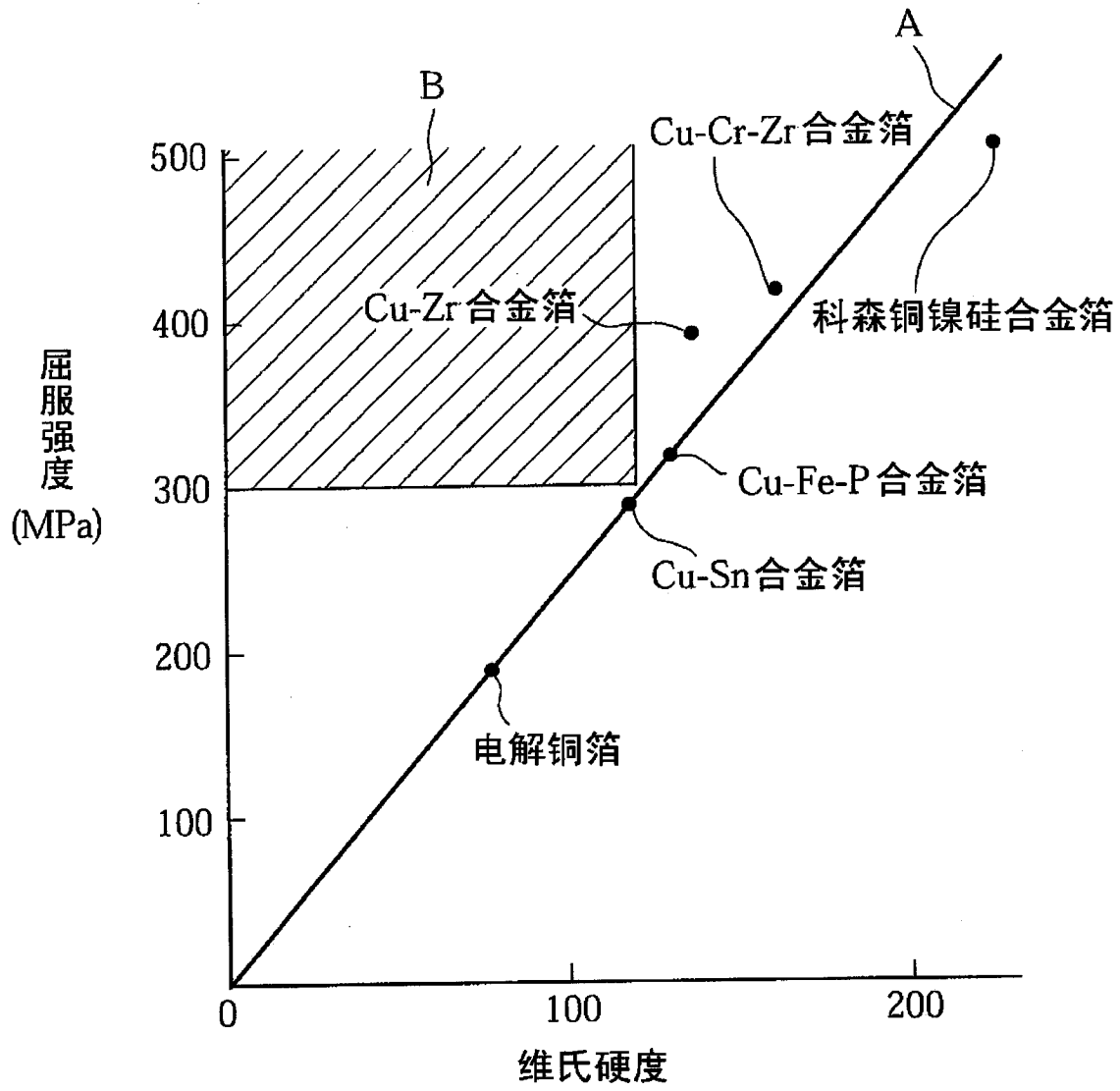


图 1