



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114616693 B

(45) 授权公告日 2025. 01. 07

(21) 申请号 202080074304.6

(22) 申请日 2020.10.13

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114616693 A

(43) 申请公布日 2022.06.10

(30) 优先权数据
2019-194133 2019.10.25 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.04.22

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/038574 2020.10.13

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/079784 JA 2021.04.29

(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 松井徹 森田弘洋 岩井良树
原恒平 铃木扩哲 坂田基浩

(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 4/134 (2010.01)
H01M 50/431 (2021.01)
H01M 50/491 (2021.01)
H01M 10/052 (2010.01)

(56) 对比文件
CN 106654289 A, 2017.05.10
JP H01105464 A, 1989.04.21
JP 2015149463 A, 2015.08.20

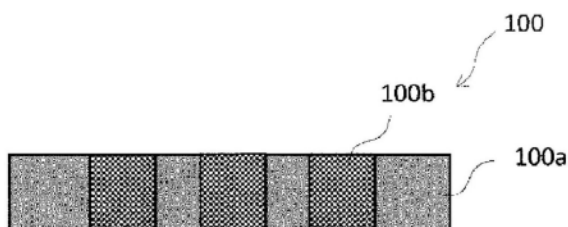
审查员 孙蕊
权利要求书1页 说明书13页 附图3页

(54) 发明名称

铝箔、锂二次电池用负极、锂二次电池用分
隔件和锂二次电池

(57) 摘要

铝箔具备具有多孔区域的铝箔基材,多孔区
域形成于铝箔基材的厚度方向全域。



1. 一种锂二次电池用分隔件,其为铝箔,其具备具有多孔区域的铝箔基材,所述多孔区域形成于所述铝箔基材的厚度方向全域,所述多孔区域在厚度方向上具有多个细孔复杂连通的连续细孔。
2. 根据权利要求1所述的锂二次电池用分隔件,其中,Al-Li合金存在于所述多孔区域内。
3. 根据权利要求1或2所述的锂二次电池用分隔件,其在所述铝箔基材的单面或两面具有以覆盖所述多孔区域的方式配置的Al-Li合金层。
4. 根据权利要求1或2所述的锂二次电池用分隔件,其中,所述多孔区域的平均孔径为 $0.00001\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 的范围。
5. 一种锂二次电池,其具备:正极、负极、和设置于所述正极和所述负极之间的权利要求1~4中任一项所述的锂二次电池用分隔件,所述正极和所述负极与所述锂二次电池用分隔件隔离。
6. 根据权利要求5所述的锂二次电池,其中,在所述正极与所述锂二次电池用分隔件之间、和所述负极与所述锂二次电池用分隔件之间具有凝胶电解质层。

铝箔、锂二次电池用负极、锂二次电池用分隔件和锂二次电池

技术领域

[0001] 本公开涉及锂二次电池。

背景技术

[0002] 作为高功率、高能量密度的二次电池,广泛利用有如下锂二次电池:其具备正极、负极、和电解液,使锂离子在正极与负极之间移动而进行充放电。

[0003] 作为锂二次电池用的负极材料,例如已知有:通过与锂进行合金化从而能够吸储锂的铝(例如参照专利文献1)。

[0004] 因此,可以使用铝箔作为锂二次电池的负极,但铝箔会通过充放电大幅膨胀收缩,因此在铝箔中会产生褶皱、断裂等损伤。其结果,例如存在锂二次电池的充放电循环特性降低的问题。

[0005] 另外,以往,锂二次电池在正极与负极之间夹设有锂离子透过性的分隔件。

[0006] 因而,提出了使用能吸储锂离子的材料的分隔件(例如参照专利文献2和3)。专利文献2中,将铝箔用于分隔件,但该铝箔为无孔性,因此,锂离子透过性低。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:美国专利4002492号公报

[0010] 专利文献2:日本特开平8-180853号公报

[0011] 专利文献3:日本特开2010-219012号公报

发明内容

[0012] 作为本公开的一个方式的铝箔具备具有多孔区域的铝箔基材,前述多孔区域形成于前述铝箔基材的厚度方向全域。

[0013] 通过本公开的铝箔,在用作锂二次电池的负极的情况下,可以抑制充放电循环特性的降低。另外,本公开的铝箔具有锂离子透过性,可以用作锂二次电池的分隔件。

附图说明

[0014] 图1为示出本实施方式的铝箔的一例的示意剖视图。

[0015] 图2为示出本实施方式的铝箔的另一例的示意剖视图。

[0016] 图3为示出本实施方式的铝箔的另一例的截面SEM照片。

[0017] 图4为示出本实施方式的铝箔的制造装置的一例的图。

[0018] 图5为示出本实施方式的锂二次电池的一例的示意剖视图。

[0019] 图6为示出本实施方式的锂二次电池的一例的示意剖视图。

[0020] 图7为示出使用本实施方式的铝箔作为分隔件时的电池结构的另一例的示意剖视图。

[0021] 图8为示出使用本实施方式的铝箔作为分隔件时的电池结构的另一例的示意剖视图。

图。

具体实施方式

[0022] 以下,对作为本公开的一个方式的铝箔、使用作为本公开的一个方式的铝箔作为负极的锂二次电池、使用作为本公开的一个方式的铝箔作为分隔件的锂二次电池的一例进行说明。以下的实施方式的说明中参照的附图为示意性记载,附图中绘制的构成要素的尺寸比率等有时不同于实物。另外,本说明书中,“数值(1)~数值(2)”的记载含义为数值(1)以上且数值(2)以下。

[0023] <铝箔>

[0024] 图1为示出本实施方式的铝箔的一例的示意剖视图。本实施方式的铝箔100具备具有多孔区域100b的铝箔基材100a。多孔区域100b形成于铝箔基材100a的厚度方向全域。多孔区域100b在厚度方向上具有多个细孔复杂地连通的连续细孔。需要说明的是,存在于多孔区域100b的全部细孔无需完全连通,也可以包含非连通状态的独立的细孔。任意情况下,电解液均浸入至多孔区域100b内,电解液内的锂离子通过多孔区域100b内。即,本实施方式的铝箔100具有离子透过性,可以用作锂二次电池的分隔件。另外,如果使用铝箔100作为锂二次电池的负极,则在充电时,在铝箔100表面、多孔区域100b内部引起锂离子的吸储,放电时吸储的锂离子被释放。然后,伴有锂离子的吸储释放的铝箔100的膨胀收缩由多孔区域100b缓和,因此铝箔100的损伤被抑制。其结果,与不具有多孔区域100b的铝箔100相比,锂二次电池的充放电循环特性的降低被抑制。

[0025] 形成于铝箔基材100a的多孔区域100b例如在铝箔基材100a的面方向上空开间隔地形成有多个。

[0026] 优选Al-Li合金存在于多孔区域100b内。具体而言,多孔区域100b内的铝箔基材100a的至少一部分成为Al-Li合金。如此,Al-Li合金通过存在于多孔区域100b内,多孔区域100b的锂离子传导性变高。因此,使用Al-Li合金存在于多孔区域100b内的铝箔100作为负极、分隔件的情况下,可以改善锂二次电池的电池特性。

[0027] 图2为示出本实施方式的铝箔的另一例的示意剖视图,图3为示出本实施方式的铝箔的另一例的截面SEM照片。如图2和图3所示,本实施方式的铝箔100在铝箔基材100a的单面具有以覆盖多孔区域100b的方式配置的Al-Li合金层100c。具有这种结构的铝箔100中,电解液从铝箔基材100a的一个面侵入至多孔区域100b内,并到达另一个面,但电解液中的溶剂被Al-Li合金层100c阻挡,因此作为结果,基本不透过铝箔100。但电解液中的锂离子可以透过Al-Li合金层100c,因此铝箔100具有锂离子透过性。省略图中的说明,但本实施方式的铝箔100可以在铝箔基材100a的两面具有以覆盖多孔区域100b的方式配置的Al-Li合金层100c。即使在两面具有Al-Li合金层100c的情况下,锂离子也通过一个Al-Li合金层100c进入至多孔区域100b内,多孔区域100b内的锂离子通过另一个Al-Li合金层100c而向多孔区域100b外移动。因此,在铝箔基材100a的单面或两面具有以覆盖多孔区域100b的方式配置的Al-Li合金层100c的铝箔100具有离子透过性,可以用作锂二次电池的分隔件。另外,通过使用在铝箔基材100a的单面或两面具有以覆盖多孔区域100b的方式配置的Al-Li合金层100c的铝箔100作为负极,可以有效地将多孔区域100b内用作与锂的反应区域,因此,电池特性有时会改善。

[0028] 因而,与正极接触的电解液中使用正极用电解液、与负极接触的电解液中使用负极用电解液的2液系的锂电池中,正极用和负极用可以分别使用最佳的电解液,因此可以实现锂二次电池的高能量密度化、高耐久化、高功率化。这种2液系的锂电池中,如果使用电解液中的溶剂容易通过的分隔件,则正极用电解液中的溶剂会通过分隔件向负极侧移动并被还原分解,负极用电解液中的溶剂会通过分隔件向正极侧移动并被氧化分解,因此得不到使电解液形成2液的优点。然而,本实施方式的铝箔的情况下,多孔区域100b在厚度方向上为多个细孔复杂连通的连续细孔,因此成为电解液中的溶剂不易通过的结构。特别是,在铝箔基材100a的单面或两面具有以覆盖多孔区域100b的方式配置的Al-Li合金层100c的铝箔100的情况下,如前所述,电解液中的溶剂基本无法透过铝箔100。因此,本实施方式的铝箔100可以隔离正极用电解液与负极用电解液,因此也可以用作2液系的锂二次电池的分隔件。需要说明的是,以往的树脂制的分隔件中,电解液中的溶剂容易通过分隔件的细孔,因此难以隔离正极用电解液与负极用电解液。

[0029] 用于分隔件的情况、用于负极的情况下等,铝箔基材100a的厚度可以分别适宜设定,例如在确保铝箔100的强度和柔软性等的方面,例如优选 $1\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ 的范围、更优选 $5\mu\text{m} \sim 150\mu\text{m}$ 的范围。

[0030] 用于分隔件的情况、用于负极的情况下等,构成多孔区域100b的细孔的平均孔径可以分别适宜设定,例如在确保铝箔100的强度和柔软性等的方面,例如优选 $0.0001\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 的范围、更优选 $0.001\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 的范围。

[0031] Al-Li合金层100c也可以形成于铝箔基材100a的单面整体或两面整体。

[0032] <铝箔100的制造方法>

[0033] 图4为示出本实施方式的铝箔的制造装置的一例的示意图。图4所示的制造装置1具备:具有第1室10和第2室11的电解槽13、填充至第1室10和第2室11的电解液(14、15)、浸渍于第1室10内的电解液14的对电极16、浸渍于第2室11内的电解液15的对电极17。第1室10内的对电极16、第2室11内的对电极17为锂金属。填充至第1室10和第2室11的电解液(14、15)包含锂盐和有机溶剂。填充至第1室10和第2室11的电解液(14、15)可以为相同的组成也可以为不同的组成。

[0034] 制造本实施方式的铝箔时,以第1室10与第2室11不连通的方式,在第1室10与第2室11之间设置铝箔基材18,在第1室10和第2室11中填充电解液(14、15),并且设置各电极。即,铝箔基材18的一个面跟第1室10的电解液14接触,与铝箔基材18的一个面相反的面跟第2室11的电解液15接触。然后,第1室10的对电极16与铝箔基材18电连接,使还原电流在铝箔基材18的一个面中流动,将第2室11的对电极17与铝箔基材18电连接,使氧化电流在与铝箔基材18的一个面相反的面中流动。由此,在铝箔基材18的一个面,利用还原电流形成Al-Li合金,在与铝箔基材18一个面相反的面,利用氧化电流使铝溶出。通过持续该处理规定时间,在铝箔基材18的厚度方向全域形成多孔区域,另外,在多孔区域内形成Al-Li合金,进而,在铝箔基材18的一个面形成以覆盖多孔区域的方式配置的Al-Li层。另外,使还原电流在铝箔基材18的一个面中流动而形成Al-Li合金后,使还原电流在与铝箔基材18的一个面相反的面中流动,形成Al-Li合金,由此可以得到在铝箔基材18的两面形成有Al-Li合金层的铝箔。需要说明的是,仅凭借使氧化电流在铝箔基材18的一个面中流动,也可以得到在铝箔基材18的厚度方向全域形成有多孔区域的铝箔。此处,从多孔区域的厚度方向上的均匀

性的观点出发,优选从铝箔基材18的两面同时流过氧化电流。

[0035] 对于铝箔基材18的一个面的还原电流密度例如为 $1\mu\text{A}/\text{cm}^2 \sim 100\text{mA}/\text{cm}^2$ 的范围。对于与铝箔基材18的一个面相反的面氧化电流密度例如为 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2 \sim 1000\text{mA}/\text{cm}^2$ 的范围。另外,还原电流和氧化电流的通电时间(处理时间)例如为1毫秒~1000小时的范围。

[0036] 第1室10和第2室11中填充的电解液(14、15)中所含的锂盐可以使用锂二次电池的电解液中使用的公知的锂盐等,例如可以举出 LiPF_6 等。第1室10和第2室11中填充的电解液(14、15)中所含的有机溶剂可以使用锂二次电池的电解液中使用的公知的有机溶剂等,例如可以举出碳酸亚丙酯(PC)等环状碳酸酯、 γ -丁内酯等环状羧酸酯、乙酸甲酯等链状羧酸酯等。

[0037] <将本实施方式的铝箔作为负极的锂二次电池>

[0038] 图5为示出本实施方式的锂二次电池的一例的示意剖视图。图5所示的锂二次电池20具备:杯形状的电池壳体21;具有正极22、负极23、设置于正极22和负极23之间的分隔件24的电极体;由绝缘材料形成的垫片25;和,借助配设于电池壳体21的开口部的垫片25密封电池壳体21的封口板26。图5所示的锂二次电池20的正极22与负极23的空间中充满电解液27。图5所示的锂二次电池20被称为所谓硬币型、纽扣型,但本实施方式的锂二次电池的形态没有特别限定,例如可以为圆筒型、扁平型、方型、层压型等。另外,包含正极22、负极23和分隔件24而构成的电极体例如可以为正极和负极隔着分隔件卷绕而成的卷绕型的电极体、也可以为正极和负极隔着分隔件交替地层叠而成的层叠型的电极体等。

[0039] 正极22例如具备:正极集电体、和形成于正极集电体上的正极复合材料层。作为正极集电体,可以使用铝等在正极的电位范围内稳定的金属的箔、和在表层配置有该金属的薄膜等。从集电性、机械强度等观点出发,正极集电体的厚度例如优选为 $3\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下。

[0040] 正极复合材料层包含正极活性物质。另外,正极复合材料层可以包含粘结材料、导电材料等。

[0041] 作为正极活性物质,例如可以举出含有锂(Li)、以及钴(Co)、锰(Mn)和镍(Ni)等过渡金属元素的锂过渡金属氧化物。作为正极活性物质,此外还可以举出:过渡金属硫化物、金属氧化物、磷酸铁锂(LiFePO_4)、焦磷酸铁锂($\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$)等包含1种以上过渡金属的含锂聚阴离子系化合物、硫系化合物(Li_2S)、氧、氧化锂等含氧金属盐等。作为正极活性物质,优选含锂过渡金属氧化物,作为过渡金属元素,优选包含Co、Mn和Ni中的至少1种。

[0042] 锂过渡金属氧化物可以包含除Co、Mn和Ni以外的其他添加元素,例如可以包含:铝(Al)、锆(Zr)、硼(B)、镁(Mg)、钪(Sc)、钇(Y)、钛(Ti)、铁(Fe)、铜(Cu)、锌(Zn)、铬(Cr)、铅(Pb)、锡(Sn)、钠(Na)、钾(K)、钡(Ba)、锶(Sr)、钙(Ca)、钨(W)、钼(Mo)、铌(Nb)和硅(Si)等。

[0043] 作为锂过渡金属氧化物的具体例,例如可以举出 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 、 LiMPO_4 、 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ (各化学式中,M为Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb和B中的至少1种,为 $0 < x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.9$ 、 $2.0 \leq z \leq 2.3$)。锂过渡金属氧化物可以单独使用1种,也可以混合多种而使用。从高容量化的观点出发,锂过渡金属氧化物优选含有相对于除锂以外的过渡金属的总量为80摩尔%以上的Ni。另外,从晶体结构的稳定性的观点出发,锂过渡金属氧化物更优选 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Al}_d\text{O}_2$ ($0 < a \leq 1.2$ 、 $0.8 \leq b < 1$ 、 $0 < c < 0.2$ 、 $0 < d \leq 0.1$ 、 $b+c+d=1$)。

[0044] 作为导电材料,可以使用提高正极复合材料层的导电性的公知的导电材料,例如可以举出炭黑、乙炔黑、科琴黑、石墨、碳纳米纤维、碳纳米管、石墨烯等碳材料。作为粘结材料,可以使用维持正极活性物质、导电材料的良好接触状态、另外提高正极活性物质等对正极集电体表面的粘结性的公知的粘结材料,例如可以举出聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)等氟树脂、聚丙烯腈(PAN)、聚酰亚胺、丙烯酸类树脂、聚烯烃、羧甲基纤维素(CMC)或其盐、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、聚环氧乙烷(PEO)、聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)等。

[0045] 正极22例如可以如下制造:将包含正极活性物质、粘结材料、导电材料等的正极复合材料浆料涂布于正极集电体上,将涂膜干燥、轧制,在正极集电体上形成正极复合材料层,从而可以制造。

[0046] 负极23使用本实施方式的铝箔。即,负极23使用具备具有形成于厚度方向全域的多孔区域的铝箔基材的铝箔。如前所述,通过形成于铝箔基材的多孔区域,伴有锂离子的吸储释放的膨胀收缩得到缓和,因此负极23(铝箔)的损伤被抑制。其结果,锂二次电池20的充放电循环特性的降低被抑制。

[0047] 另外,优选Al-Li合金存在于多孔区域内。由此,多孔区域的锂离子传导性变高,因此锂二次电池20的电池特性有时改善。具体而言,锂二次电池的初始容量有时改善。

[0048] 另外,优选在铝箔基材的单面或两面以覆盖多孔区域的方式配置Al-Li合金层。由此,可以有效地将多孔区域内用作与锂的反应区域,因此,电池特性有时改善。具体而言,锂二次电池的初始容量有时改善。使用在铝箔基材的单面配置有Al-Li合金层的铝箔作为负极、使用 Li_xCoO_2 等锂过渡金属氧化物作为正极活性物质的情况下,优选以未配置Al-Li合金层的铝箔基材的面隔着分隔件24与正极22对置的方式,配置负极(铝箔)。由此,锂离子变得容易在多孔区域内移动,电池特性有时改善。

[0049] 在边确保铝箔的强度和柔软性、边改善电池特性等的方面,铝箔基材的厚度例如优选 $10\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ 的范围、更优选 $50\mu\text{m} \sim 150\mu\text{m}$ 的范围。

[0050] 在边确保铝箔的强度和柔软性、边改善电池特性等的方面,构成多孔区域的细孔的平均孔径例如优选 $0.1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 的范围、更优选 $0.5\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 的范围。

[0051] 分隔件24例如使用使锂离子透过的多孔性片等。作为多孔性片的具体例,可以举出微多孔薄膜、织布、无纺布等。作为多孔性片的材质,可以举出聚乙烯、聚丙烯等烯烃系树脂、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、纤维素等。多孔性片可以为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。另外,也可以为包含聚乙烯层和聚丙烯层的多层体,还可以在多孔性片的表面涂布芳族聚酰胺系树脂、陶瓷等材料而成者。需要说明的是,分隔件24如后所述可以使用本实施方式的铝箔。

[0052] 电解液包含溶剂、和溶解于溶剂的电解质盐。需要说明的是,也可以使用凝胶状聚合物等凝胶电解质等代替电解液。

[0053] 溶剂例如可以使用:碳酸酯类、酯类、醚类、乙腈等腈类、二甲基甲酰胺等酰胺类、和它们的2种以上的混合溶剂等。溶剂也可以含有将这些溶剂的氢的至少一部分用氟等卤素原子取代而得到的卤素取代物。

[0054] 作为上述酯类的例子,可以举出碳酸亚乙酯(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)、碳酸甲基丙酯、碳酸

乙基丙酯、碳酸甲基异丙酯等链状碳酸酯、 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)、丙酸乙酯等链状羧酸酯等。

[0055] 作为上述醚类的例子,可以举出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、1,3-二氧杂环己烷、1,4-二氧杂环己烷、1,3,5-三氧杂环己烷、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、二乙醚、二丙醚、二异丙醚、二丁醚、二己醚、乙基乙烯醚、丁基乙烯醚、甲基苯醚、乙基苯醚、丁基苯醚、戊基苯醚、甲氧基甲苯、苄基乙醚、二苯醚、二苄醚、邻二甲氧基苯、1,-二乙氧基乙烷、1,2-二丁氧基乙烷、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二丁醚、1,1-二甲氧基甲烷、1,1-二乙氧基乙烷、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚等链状醚类等。

[0056] 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。

[0057] 电解质盐可以举出 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低级脂肪族羧酸锂、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 $\text{Li}(\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_4)$ 、 $\text{LiPF}_{6-x}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x$ ($1 < x < 6$, n 为1或2)、氯硼烷锂、硼酸盐类、酰亚胺盐类等。作为硼酸盐类,可以举出 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ 、 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2]$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、双(1,2-苯二羟基(2-)-0,0')硼酸锂、双(2,3-萘二羟基(2-)-0,0')硼酸锂、双(2,2'-联苯二羟基(2-)-0,0')硼酸锂、双(5-氟-2-醇基-1-苯磺酸-0,0')硼酸锂等。作为酰亚胺盐类,例如可以举出双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂(LiTFSI)、双(全氟乙烷磺酰基)酰亚胺锂(LiBETI)、(全氟乙烷磺酰基)(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂、双(氟磺酰基)酰亚胺锂(LiFSI)、(氟磺酰基)(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂(LiFTI)等。其中,在电池特性的方面,优选 LiPF_6 、LiTFSI、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 。电解质盐可以单独使用它们中的1种,也可以混合多种而使用。电解质盐的浓度例如优选为0.5~3mol/L,更优选为0.8~1.8mol/L。

[0058] <将本实施方式的铝箔作为分隔件的锂二次电池>

[0059] 图6为示出本实施方式的锂二次电池的一例的示意剖视图。图6所示的锂二次电池30具备:正极32、负极33、分别对正极32和负极33隔开间隔而配置的分隔件34、正极用电解液36、负极用电解液38、收纳容器40。

[0060] 图6所示的锂二次电池30中,收纳容器40内由分隔件34分离成正极室42和负极室44,正极室42中收纳有正极32和正极用电解液36,负极室44中收纳有负极33和负极用电解液38。

[0061] 正极32例如具备正极集电体、和形成于正极集电体上的正极复合材料层。作为正极集电体,可以使用铝等在正极32的电位范围内稳定的金属的箔、和在表层配置有该金属的薄膜等。从集电性、机械强度等观点出发,正极集电体的厚度例如优选为 $3\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下。

[0062] 正极复合材料层包含正极活性物质。另外,正极复合材料层可以包含粘结材料、导电材料等。

[0063] 作为正极活性物质,例如可以举出含有锂(Li)、以及钴(Co)、锰(Mn)和镍(Ni)等过渡金属元素的锂过渡金属氧化物。作为正极活性物质,此外还可以举出过渡金属硫化物、金属氧化物、磷酸铁锂(LiFePO_4)、焦磷酸铁锂($\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$)等包含1种以上过渡金属的含锂聚阴离子系化合物、硫系化合物(Li_2S)、氧、氧化锂等含氧金属盐等。作为正极活性物质,优选

含锂过渡金属氧化物,作为过渡金属元素,优选包含Co、Mn和Ni中的至少1种。

[0064] 锂过渡金属氧化物可以包含除Co、Mn和Ni以外的其他添加元素,例如可以包含铝(Al)、锆(Zr)、硼(B)、镁(Mg)、钪(Sc)、钇(Y)、钛(Ti)、铁(Fe)、铜(Cu)、锌(Zn)、铬(Cr)、铅(Pb)、锡(Sn)、钠(Na)、钾(K)、钡(Ba)、锶(Sr)、钙(Ca)、钨(W)、钼(Mo)、铌(Nb)和硅(Si)等。

[0065] 作为锂过渡金属氧化物的具体例,例如可以举出 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 、 LiMPO_4 、 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ (各化学式中,M为Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb和B中的至少1种,为 $0 < x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.9$ 、 $2.0 \leq z \leq 2.3$)。锂过渡金属氧化物可以单独使用1种,也可以混合多种而使用。从高容量化的观点出发,锂过渡金属氧化物优选含有相对于除锂以外的过渡金属的总量为80摩尔%以上的Ni。另外,从晶体结构的稳定性的观点出发,锂过渡金属氧化物更优选 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Al}_d\text{O}_2$ ($0 < a \leq 1.2$ 、 $0.8 \leq b < 1$ 、 $0 < c < 0.2$ 、 $0 < d \leq 0.1$ 、 $b+c+d=1$)。

[0066] 作为导电材料,可以使用提高正极复合材料层的导电性的公知的导电材料,例如可以举出炭黑、乙炔黑、科琴黑、石墨、碳纳米纤维、碳纳米管、石墨烯等碳材料。作为粘结材料,可以使用维持正极活性物质、导电材料的良好的接触状态、另外提高正极活性物质等对正极集电体表面的粘结性的公知的粘结材料,例如可以举出聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)等氟树脂、聚丙烯腈(PAN)、聚酰亚胺、丙烯酸类树脂、聚烯烃、羧甲基纤维素(CMC)或其盐、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、聚环氧乙烷(PEO)、聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)等。

[0067] 正极32例如可以如下制造:将包含正极活性物质、粘结材料、导电材料等的正极复合材料浆料涂布于正极集电体上,将涂膜干燥、轧制,在正极集电体上形成正极复合材料层,从而可以制造。

[0068] 负极33例如具备:负极集电体、和形成于负极集电体上的负极复合材料层。作为负极集电体,可以使用铜等在负极33的电位范围内稳定的金属的箔、和在表层配置有该金属的薄膜等。从集电性、机械强度等观点出发,负极集电体的厚度例如优选为 $3\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下。

[0069] 负极复合材料层包含负极活性物质。另外,负极复合材料层可以包含粘结材料、导电材料等。导电材料、粘结材料可以使用与正极32侧同样者。

[0070] 作为负极活性物质,例如可以举出天然石墨、人造石墨、软碳、硬碳等无定形碳等碳质材料。作为负极活性物质,只要为能吸储释放锂离子的物质即可,除碳质材料以外,例如可以举出硅、钛、锆、锡、铅、锌、镁、钠、铝、钾、铟等元素、合金、或氧化物等。

[0071] 负极33例如可以如下制造:将包含负极活性物质、粘结材料等的负极复合材料浆料涂布于负极集电体上,将涂膜干燥、轧制,在负极集电体上形成负极复合材料层,从而可以制造。另外,使锂金属箔贴合于负极集电体上也可以制造。

[0072] 分隔件34使用本实施方式的铝箔。即,分隔件34使用具备具有形成于厚度方向全域的多孔区域的铝箔基材的铝箔。如前所述,锂离子通过形成于铝箔基材的多孔区域。因此,充放电时,可以使锂离子隔着作为分隔件34的铝箔在正极32与负极33之间移动。

[0073] 另外,形成于铝箔基材的多孔区域在厚度方向上成为多个细孔复杂连通的连续细孔,因此可以抑制正极用电解液36隔着分隔件34(铝箔)向负极室44侧移动、或负极用电解液38隔着分隔件34(铝箔)向正极室42侧移动。

[0074] 另外,优选Al-Li合金存在于多孔区域内。由此,多孔区域的锂离子传导性变高,因此锂二次电池30的电池特性有时改善。具体而言,锂二次电池30的初始容量有时改善。

[0075] 另外,优选在铝箔基材的单面或两面以覆盖多孔区域的方式配置Al-Li合金层。例如,在铝箔基材的单面形成有Al-Li合金层的情况下,电解液即使从未形成Al-Li合金层的铝箔基材的一个面向多孔区域内侵入,并到达形成有Al-Li合金层的另一面,电解液中的溶剂也被Al-Li合金层阻挡,因此作为结果,基本无法透过分隔件34(铝箔)。另外,在铝箔基材的两面形成有Al-Li合金层的情况下,电解液中的溶剂基本无法侵入至多孔区域内。因此,通过使用在铝箔基材的单面或两面形成有以覆盖多孔区域的方式配置的Al-Li合金层的铝箔作为分隔件34,可以更有效地抑制正极用电解液36隔着分隔件34向负极室44侧移动、或负极用电解液38隔着分隔件34向正极室42侧移动。

[0076] 如此,通过抑制隔着分隔件34的负极用电解液38和正极用电解液36的移动,负极室44侧处的电解液的还原分解、正极室42侧处的电解液的氧化分解被抑制,因此,伴有充放电的副反应的发生被抑制。由此,可以实现锂二次电池30的高能量密度化、高耐久化、高功率化。需要说明的是,从与电解液的相容良好,而且难以形成复杂连通的连续细孔等方面来看,以往的树脂制分隔件无法充分抑制电解液的移动,因此得不到将电解液形成2液的优点。

[0077] 例如在边确保铝箔的强度和柔软性、边确保锂离子透过性或抑制电解液中的溶剂的移动的方面,铝箔基材的厚度例如优选 $1\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ 的范围、更优选 $5\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 的范围。

[0078] 例如,在边确保铝箔的强度和柔软性、边确保锂离子透过性或抑制电解液中的溶剂的移动等的方面,构成多孔区域的孔的平均孔径例如优选 $0.0001\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 的范围、更优选 $0.001\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$ 的范围。

[0079] 使用本实施方式的铝箔作为分隔件34的情况下,需要以隔着分隔件34不使正极32和负极33电导通的方式,正极32和负极33与分隔件34隔离。

[0080] 本实施方式中的正极用电解液36和负极用电解液38可以为相同的组成,但在能实现高能量密度化、高耐久化、高功率化的方面,优选分别形成最佳的电解液组成。以下,对适合作为正极用电解液36和负极用电解液38的组成进行示例。

[0081] 正极用电解液36中使用的溶剂优选例如氧化电位(相对于 Li/Li^+)高于负极用电解液38中使用的溶剂的氧化电位(相对于 Li/Li^+),例如优选高 $0.5\text{V} \sim 2.0\text{V}$ 左右。进而,正极用电解液36中使用的溶剂更优选氧化电位(相对于 Li/Li^+)高于正极活性物质的满充电电位(相对于 Li/Li^+),例如,更优选比正极活性物质的满充电电位(相对于 Li/Li^+)高 0.2V 以上。由此,可以更高度地抑制正极32中的正极用电解液36的氧化分解。

[0082] 作为正极用电解液36中使用的溶剂,例如优选碳酸亚乙酯(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)、碳酸甲基丙酯、碳酸乙基丙酯、碳酸甲基异丙酯等链状碳酸酯、 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)、丙酸乙酯等链状羧酸酯、氟代碳酸亚乙酯(FEC)等氟化环状碳酸酯、三氟碳酸二甲酯(TFDMC)等氟化链状碳酸酯、氟代丙酸甲酯(FMP)等氟化链状羧酸酯等。

[0083] 负极用电解液38中使用的溶剂例如优选不易引起负极33中的还原分解的溶剂。例如优选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、1,3-二氧杂环己烷、1,4-二氧杂环己烷、1,3,5-三氧杂环己烷、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、二乙醚、二丙醚、二异丙醚、二丁醚、二己醚、乙基乙烯醚、丁基乙烯醚、甲基苯醚、乙基苯醚、丁基苯醚、戊基苯醚、甲氧基甲苯、苄基乙醚、二苯醚、二苄醚、邻二甲氧基苯、1,2-二乙氧基乙烷、1,2-二丁氧基乙烷、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二丁醚、1,1-二甲氧基甲烷、1,1-二乙氧基乙烷、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚等链状醚类等。

[0084] 正极用电解液36和负极用电解液38中使用的电解质盐只要为通常用于锂二次电池的锂盐即可,可以相同也可以不同。例如可以举出 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低级脂肪族羧酸锂、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 $\text{Li}(\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_4)$ 、 $\text{LiPF}_{6-x}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x$ ($1 < x < 6$, n 为1或2)、氯硼烷锂、硼酸盐类、酰亚胺盐类等。作为硼酸盐类,可以举出 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ 、 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2]$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、双(1,2-苯二醇基(2-)-0,0')硼酸锂、双(2,3-萘二醇基(2-)-0,0')硼酸锂、双(2,2'-联苯二醇基(2-)-0,0')硼酸锂、双(5-氟-2-醇基-1-苯磺酸-0,0')硼酸锂等。作为酰亚胺盐类,例如可以举出双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂(LiTFSI)、双(全氟乙烷磺酰基)酰亚胺锂(LiBETI)、(全氟乙烷磺酰基)(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂、双(氟磺酰基)酰亚胺(LiFSI)锂、(氟磺酰基)(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂(LiFTI)等。电解质盐它们可以单独使用1种,也可以混合多种而使用。

[0085] 正极用电解液36中的电解质盐的浓度例如优选为 $0.5\text{mol/L} \sim 3.0\text{mol/L}$ 、更优选为 $0.8\text{mol/L} \sim 1.8\text{mol/L}$ 。负极用电解液38中的电解质盐的浓度例如优选为 $0.5\text{mol/L} \sim 3.0\text{mol/L}$ 、更优选为 $0.8\text{mol/L} \sim 1.8\text{mol/L}$ 。

[0086] 以下,示出使用本实施方式的铝箔作为分隔件时的电池结构的变形例。

[0087] 图7为示出使用本实施方式的铝箔作为分隔件时的电池结构的另一例的示意剖视图。对于本实施方式的锂二次电池,代替前述正极用电解液和负极用电解液,可以采用如图7所示的在正极32与作为本实施方式的铝箔的分隔件34之间配置有正极用凝胶电解质层46、在负极33与作为本实施方式的铝箔的分隔件34之间配置有负极用凝胶电解质层48的电池结构。正极用凝胶电解质层46和负极用凝胶电解质层48的厚度例如为 $5\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 左右。

[0088] 正极用凝胶电解质层46例如可以如下形成:将在前述正极用电解液加入有聚合物前体、聚合引发剂等的前体溶液涂布于正极复合材料层后,在适当的条件下,使聚合反应进行并凝胶化,从而可以形成。负极用凝胶电解质层48也可以同样地形成。

[0089] 凝胶化时的聚合温度可以适宜选择,例如可以设为 $80 \sim 140^\circ\text{C}$ 左右。关于聚合时间,也可以适宜选择,例如可以设为5分钟 \sim 3小时左右。需要说明的是,此处所谓“聚合反应”只要能有利于上述前体溶液的凝胶化(硬化)即可,例如为交联反应、缩合反应等。

[0090] 作为聚合物前体,为多官能性聚合物前体或单官能性聚合物前体均可,优选具有2个或3个以上聚合性(交联性)官能团的聚合物前体(多官能性聚合物前体)。具体而言,可以举出环氧乙烷(EO)、环氧丙烷(PO)、丙烯腈(AN)、偏二氟乙烯(VDF)等。典型地使用具有热聚合性(热交联性)的官能团的聚合物前体。

[0091] 聚合引发剂可以根据使用的聚合物前体的种类适宜选择并使用。典型地使用热聚合引发剂。作为热聚合引发剂,可以使用偶氮系、过氧化物系等以往公知的各种引发剂。作为优选的聚合引发剂,可以示例偶氮二异丁腈(AIBN)、过氧化苯甲酰(BPO)等。

[0092] 图8为示出使用本实施方式的铝箔作为分隔件时的电池结构的另一例的示意剖视

图。本实施方式的锂二次电池如图8所示,在正极32与作为本实施方式的铝箔的分隔件34之间和在负极33与作为本实施方式的铝箔的分隔件34之间可以配置多孔性片50。多孔性片50期望电绝缘性高、具有使锂离子透过的功能。作为多孔性片50的具体例,可以举出微多孔薄膜、织布、无纺布等。作为多孔性片50的材质,可以举出聚乙烯、聚丙烯等烯烃系树脂、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、纤维素等。多孔性片50可以为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。另外,也可以为包含聚乙烯层和聚丙烯层的多层体,还可以为在多孔性片50的表面涂布芳族聚酰胺系树脂、陶瓷等材料而成者。

[0093] 前述正极用电解液可以浸渗在配置于正极32与作为本实施方式的铝箔的分隔件34之间的多孔性片50。另外,前述负极用电解液可以浸渗在配置于负极33与作为本实施方式的铝箔的分隔件34之间的多孔性片50。

[0094] 另外,构成正极32的正极复合材料层优选包含正极活性物质、粘结材料、导电材料、前述正极用电解液的粘土状的湿润膜。正极复合材料层可以通过将包含正极活性物质、粘结材料、导电材料、正极电解液等的正极复合材料浆料涂布于正极集电体上而得到。构成负极33的负极复合材料层也同样优选包含负极活性物质、粘结材料、负极用电解液的粘土状的湿润膜。负极复合材料层可以通过将包含负极活性物质、粘结材料、负极电解液等的负极复合材料浆料涂布于负极集电体上而得到。

[0095] <实施例>

[0096] 以下,通过实施例,对本公开进一步进行说明,但本公开不限于这些实施例。

[0097] [铝箔的制造]

[0098] 使用图4所示的制造装置,在以下的条件下,使氧化电流在厚度12 μm 的铝箔基材的两面流动。

[0099] 电解液:LiTFSI/PC=1/10(摩尔比)

[0100] 氧化电流密度:10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

[0101] 处理时间:1小时

[0102] 用SEM确认处理后的铝箔基材的截面,结果确认了在铝箔基材的厚度方向全域形成有多孔区域。将其作为铝箔A。

[0103] 使用图4所示的制造装置,在以下的条件下,使还原电流在铝箔基材的一个面流动,使氧化电流在与一个面相反的另一个面流动。

[0104] 电解液:LiTFSI/PC=1/10(摩尔比)

[0105] 还原电流密度:10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

[0106] 氧化电流密度:10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

[0107] 处理时间:332小时

[0108] 用SEM确认处理后的铝箔基材的截面,结果确认了在铝箔基材的厚度方向全域形成有多孔区域。另外,在铝箔基材的另一个面确认了以覆盖多孔区域的方式配置的覆盖层。用俄歇电子能谱法等确认该覆盖层和多孔区域内的成分,结果确认了覆盖层由Al-Li合金形成,在多孔区域内包含Al-Li合金。将其作为铝箔B。

[0109] <实施例1>

[0110] [负极]

[0111] 将上述铝箔A切成规定的电极尺寸,使用其作为负极。

[0112] [正极]

[0113] 在NMP中,以94:3:3的质量比将作为正极活性物质的 LiCoO_2 、作为导电材料的炭黑、与作为粘结剂的PVdF进行混合,制备正极复合材料浆料。接着,将该正极复合材料浆料涂布于由Al箔形成的正极集电体上,使涂膜干燥后,利用轧辊进行轧制。然后,切成规定的电极尺寸,得到正极。

[0114] [电解液]

[0115] 将以 $\text{LiPF}_6/\text{PC}=1/10$ 的摩尔比混合有 LiPF_6 与PC的溶液作为电解液。

[0116] [试验电池单元]

[0117] 将隔着聚丙烯制分隔件(Celgard公司制、#3401)以彼此对置的方式配置有上述正极与上述负极的电极体和上述电解液收纳于杯形状的电池壳体,隔着配置于电池壳体的开口部的垫片由封口板密封电池壳体,从而制作试验电池单元。

[0118] <实施例2>

[0119] 将上述铝箔B切成规定的尺寸,将其用作负极,除此之外,与实施例1同样地制作试验电池单元。

[0120] <比较例1>

[0121] 使用未形成多孔区域的铝箔基材作为负极,除此之外,与实施例1同样地制作试验电池单元。

[0122] [充放电试验]

[0123] 对于实施例1、2和比较例1的试验电池单元,在 25°C 的环境下、以 0.01C 的恒定电流进行充电直至电池电压成为 4.3V 。接着,以 0.01C 的恒定电流进行放电直至电池电压成为 2.5V 。进行该充放电循环20个循环。

[0124] 第20次循环的充放电效率((放电容量/充电容量) $\times 100$)如下:实施例1为 93.1% 、实施例2为 93.3% 、比较例1为 92.4% 。由这些结果,使用在铝箔基材的厚度方向全域形成有多孔区域的铝箔作为负极的实施例1和2与使用未形成多孔区域的铝箔作为负极的比较例1相比,可以抑制充放电循环特性的降低。

[0125] 另外,初次的充放电效率如下:实施例1为 74.7% 、实施例2为 74.8% 、比较例1为 74.4% 。由这些结果,如实施例2,使用Al-Li合金存在于多孔区域内、在铝箔基材的单面具以覆盖多孔区域的方式配置的Al-Li合金层的铝箔作为负极,由此可以改善初次的充放电效率。

[0126] <实施例3>

[0127] 在图4所示的制造装置的两室中填充 $\text{LiTFSI}/\text{PC}=1/10$ (摩尔比)的电解液,使 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的氧化电流在厚度 $12\mu\text{m}$ 的铝箔的两面流动1秒,从而得到多孔区域存在于厚度方向全域的铝箔C。

[0128] 如图6所示,制作收纳容器内由分隔件分离成正极室和负极室、正极室中收纳有正极(工作电极)和正极用电解液、负极室中收纳有负极(对电极)和负极用电解液的试验电池单元。分隔件使用上述铝箔C。另外,正极使用铂网电极、负极使用锂金属电极。另外,正极用电解液使用的是,以相对于碳酸亚丙酯(PC)的溶剂10摩尔、成为1摩尔的方式溶解有LiTFSI的电解液,负极用电解液使用的是,以相对于二乙二醇二甲醚(diglyme)的溶剂10摩尔成为1摩尔的方式溶解有LiTFSI的电解液。

[0129] <实施例4>

[0130] 在图4所示的制造装置的两室中填充LiTFSI/PC=1/10(摩尔比)的电解液,使 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的还原电流在厚度 $12\mu\text{m}$ 的铝箔的单面流动、使 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的氧化电流在另一个面流动10小时,从而得到多孔区域存在于厚度方向全域、而且存在有Al-Li合金层的铝箔D。使用上述铝箔D作为分隔件,除此之外,与实施例3同样地制作试验电池单元。

[0131] <比较例2>

[0132] 使用聚丙烯制分隔件(Celgard公司制、#3401),除此之外,与实施例3同样地制作试验电池单元。

[0133] 实施例3、4和比较例2的试验电池单元中,对正极(工作电极)与负极(对电极)之间施加4.3V的电压50小时,测定在正极与负极之间流动的电流值。其结果,实施例3、4的试验电池单元中,电流值以 $0.1\mu\text{A}$ 以下推移,但比较例2的试验电池单元中,电流值以 $0.6\mu\text{A}$ 左右推移。

[0134] 另外,实施例3、4和比较例2的试验电池单元中,对正极(工作电极)与负极(对电极)之间施加4.5V的电压50小时,测定2极间的电流值。其结果,实施例3的试验电池单元中,电流值以 $0.2\mu\text{A}$ 推移,实施例4的试验电池单元中,电流值以 $0.18\mu\text{A}$ 以下推移,但比较例2的试验电池单元中,电流值以 $1\mu\text{A}$ 左右推移。

[0135] 另外,实施例3、4和比较例2的试验电池单元中,对正极(工作电极)与负极(对电极)之间施加4.7V的电压100小时,测定2极间的电流值。其结果,实施例3的试验电池单元中,电流值以 $0.25\mu\text{A}$ 推移、实施例4的试验电池单元中,电流值以 $0.2\mu\text{A}$ 以下推移,但比较例2的试验电池单元中,电流值以 $6\mu\text{A}$ 左右推移。

[0136] 如此,使用在铝箔基材的厚度方向全域形成有多孔区域的铝箔作为分隔件的实施例3和4即使在施加高电压时,2极间的电流值也以非常低的值推移。根据该结果可以认为:实施例3和4中,负极室内的负极用电解液中的溶剂通过分隔件向正极室移动的情况被抑制,正极室内的电解液的氧化分解基本不进行。由此,可以实现锂二次电池的高能量密度化、高耐久化、高功率化。另一方面,与实施例3和4相比,使用聚丙烯制分隔件的比较例2在施加高电压时,2极间的电流值以高值推移。根据该结果可以认为:比较例2中,无法抑制负极室内的负极用电解液中的溶剂通过分隔件向正极室移动的情况,相比实施例3和4,正极室内的电解液的氧化分解进行。

[0137] 需要说明的是,实施例3和4中,将铂网替换为以 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 为正极活性物质的电极(正极),另外,将正极用电解液替换为 $\text{LiPF}_6/\text{PC}=1/10$ (摩尔比)溶液,结果确认了正极与负极之间的伴有锂离子的移动的充放电反应(电压范围:2.5~4.7V)。即,实施例3和4中使用的铝箔具有锂离子透过性,可以用作分隔件。

[0138] 附图标记说明

[0139] 1制造装置

[0140] 10第1室

[0141] 11第2室

[0142] 13电解槽

[0143] 14、15电解液

[0144] 16、17对电极

- [0145] 18铝箔基材
- [0146] 20、30锂二次电池
- [0147] 21电池壳体
- [0148] 22、32正极
- [0149] 23、33负极
- [0150] 24、34分隔件
- [0151] 25垫片
- [0152] 26封口板
- [0153] 27电解液
- [0154] 36正极用电解液
- [0155] 38负极用电解液
- [0156] 40收纳容器
- [0157] 42正极室
- [0158] 44负极室
- [0159] 46正极用凝胶电解质层
- [0160] 48负极用凝胶电解质层
- [0161] 50多孔性片
- [0162] 100铝箔
- [0163] 100a铝箔基材
- [0164] 100b多孔区域
- [0165] 100c Al-Li合金层

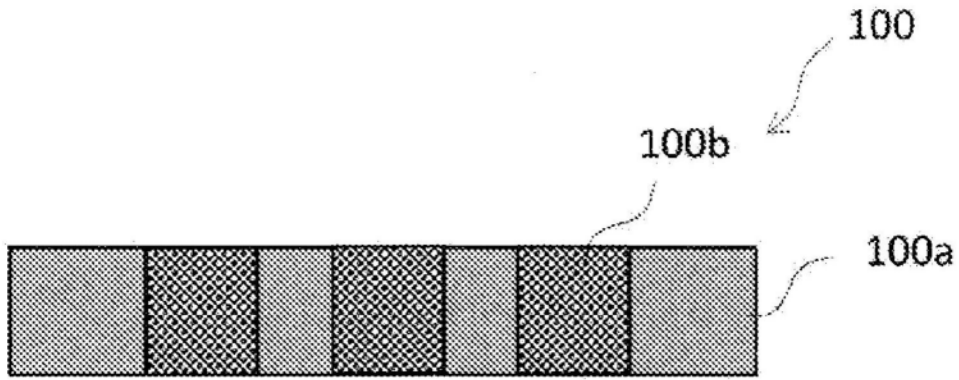


图1

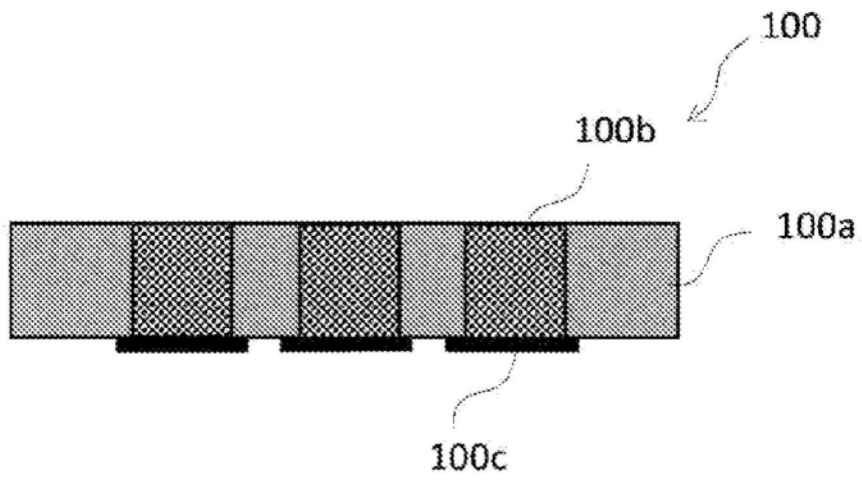


图2

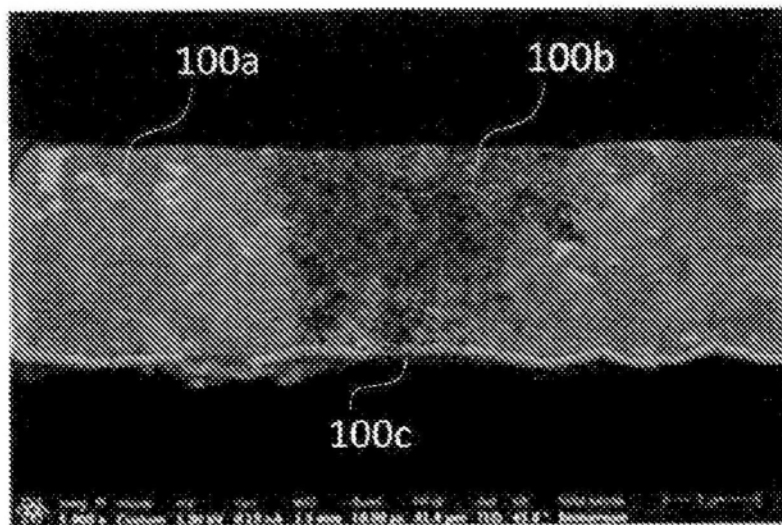


图3

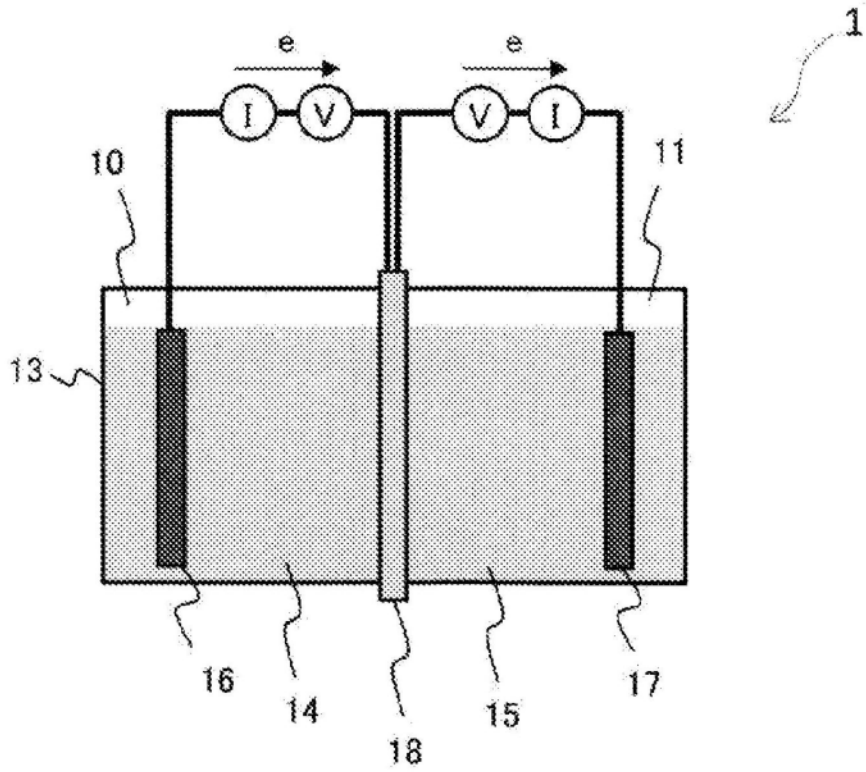


图4

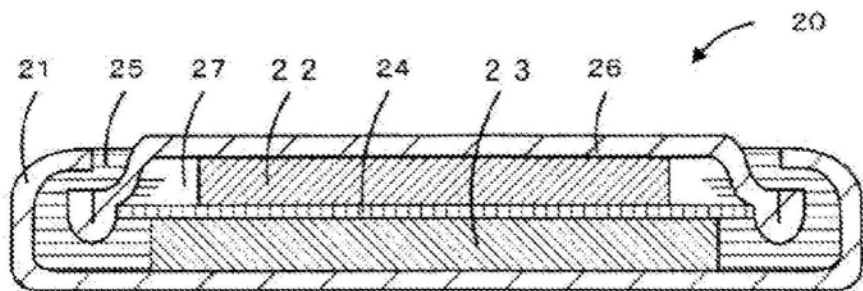


图5

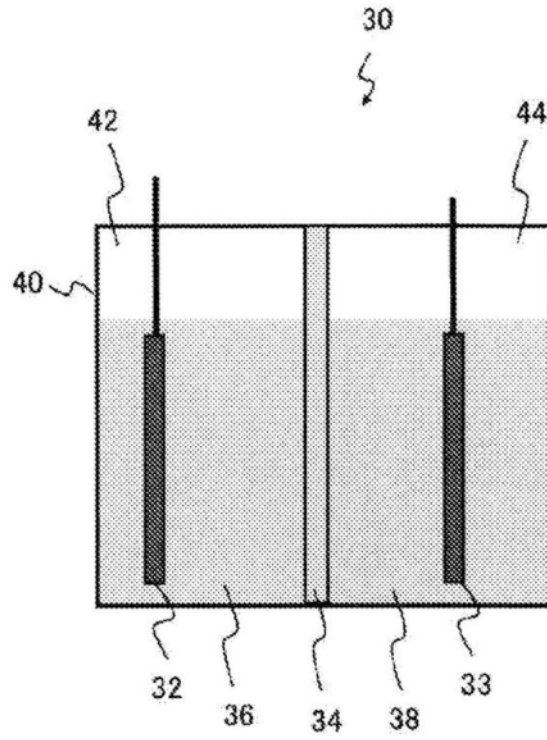


图6

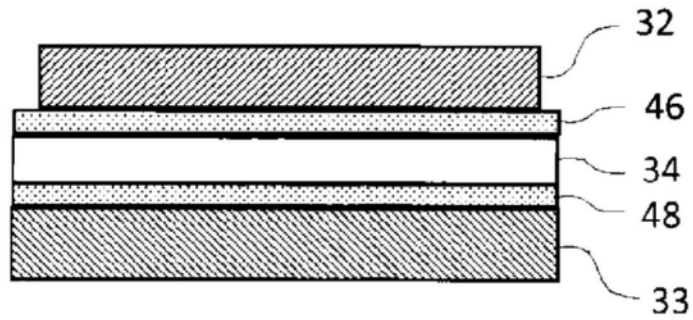


图7

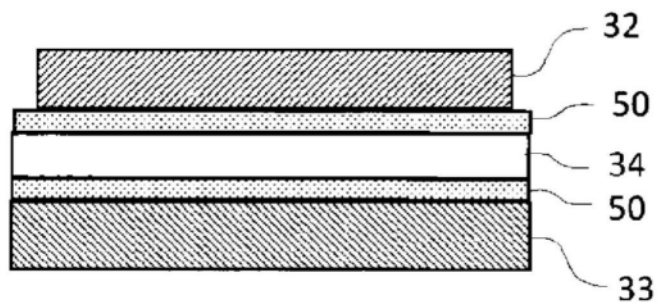


图8