



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118176610 A

(43) 申请公布日 2024.06.11

(21) 申请号 202280072574.2

(22) 申请日 2022.10.28

(30) 优先权数据

2021-178041 2021.10.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.04.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/040364 2022.10.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/074846 JA 2023.05.04

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本

(72) 发明人 内山洋平

(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 10/052 (2006.01)

H01M 4/13 (2006.01)

H01M 10/0587 (2006.01)

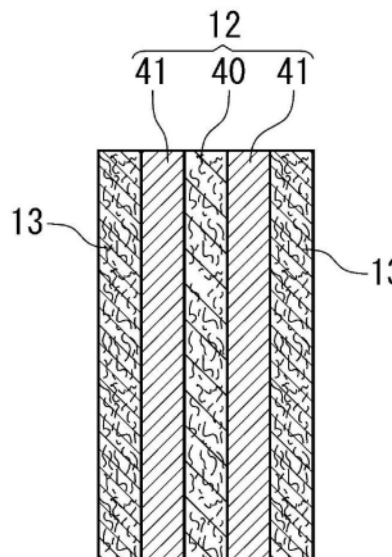
权利要求书2页 说明书13页 附图3页

(54) 发明名称

锂二次电池

(57) 摘要

一种锂二次电池,其具备:正极;负极;分隔件,其配置在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,在所述负极中,在充电时锂金属析出,在放电时所述锂金属溶解,所述负极具有多孔质树脂基材和与所述多孔质树脂基材层叠的锂金属层,所述多孔质树脂基材具有未填充所述锂金属层的多孔质区域。



1. 一种锂二次电池,其具备:
正极;
负极;
分隔件,其配置在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,
在所述负极中,在充电时锂金属析出,在放电时所述锂金属溶解,
所述负极具有多孔质树脂基材和与所述多孔质树脂基材层叠的锂金属层,
所述多孔质树脂基材具有未填充所述锂金属层的多孔质区域。
2. 根据权利要求1所述的锂二次电池,其中,所述负极在所述多孔质树脂基材的至少一个主面具有所述锂金属层,
所述锂金属层与所述多孔质树脂基材的所述主面接触。
3. 根据权利要求2所述的锂二次电池,其中,所述负极在所述多孔质树脂基材的两个所述主面分别具有所述锂金属层,
所述正极和所述负极隔着所述分隔件卷绕。
4. 根据权利要求1所述的锂二次电池,其中,所述负极在所述多孔质树脂基材的至少一个主面具有基底金属层,
所述基底金属层与所述多孔质树脂基材的所述主面接触,
所述锂金属层与所述基底金属层的主面和所述多孔质树脂基材的所述主面中的至少一者接触。
5. 根据权利要求4所述的锂二次电池,其中,所述负极在所述多孔质树脂基材的两个所述主面分别具有所述基底金属层和所述锂金属层,所述正极和所述负极隔着所述分隔件卷绕。
6. 根据权利要求4或5所述的锂二次电池,其中,所述基底金属层的厚度为 $2\mu\text{m}$ 以下。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的锂二次电池,其中,所述锂金属层具有未填充于所述多孔质树脂基材的表层区域,
在放电深度为90%以上的放电状态下,所述表层区域的厚度为 $40\mu\text{m}$ 以下。
8. 根据权利要求1~7中任一项所述的锂二次电池,其中,所述多孔质区域的空隙率为30%以上且80%以下。
9. 根据权利要求1~8中任一项所述的锂二次电池,其中,所述多孔质树脂基材为非导电性或绝缘性。
10. 根据权利要求1~9中任一项所述的锂二次电池,其中,所述多孔质树脂基材所包含的树脂为纤维状。
11. 根据权利要求1~9中任一项所述的锂二次电池,其中,所述多孔质树脂基材所包含的树脂为非纤维状。
12. 根据权利要求1~11中任一项所述的锂二次电池,其中,所述多孔质树脂基材包含无机颗粒。
13. 根据权利要求1~12中任一项所述的锂二次电池,其中,所述多孔质树脂基材的厚度为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $80\mu\text{m}$ 以下。
14. 根据权利要求1~13中任一项所述的锂二次电池,其中,所述正极包含含锂过渡金

属氧化物作为正极活性物质。

15. 根据权利要求1~14中任一项所述的锂二次电池,其中,所述锂金属层包含镁。

锂二次电池

技术领域

[0001] 本公开涉及一种锂二次电池。

背景技术

[0002] 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,在充电时锂金属在负极析出,在放电时锂金属溶解于非水电解质中而释放锂离子。

[0003] 然而,在锂二次电池中,在充电时锂金属在负极析出,在放电时锂金属溶解,因此负极的体积变化显著。因此,容易产生电极的压曲、电极的断裂等。

[0004] 专利文献1提出了一种金属箔电极,其包含由多孔性基材形成的加强层、以及包含锂和/或钠而形成的金属箔的第1层和第2层,其中,所述加强层设置于所述第1金属箔层与所述第2金属箔层之间,并且一起接合(优选压接),形成具有100微米以下的厚度的复合构造体。通过压接步骤,金属流入多孔性基材的孔中,由此通过加强层的孔产生金属-金属接触。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2017-224612号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 专利文献1的金属箔电极用于Li-MnO₂电池、Li-FeS₂电池、Li-SO₂电池、Li-SOCl₂电池、Li-SO₂Cl₂电池、Li-(CF)_x电池以及Li-I₂电池等。

[0010] 另一方面,在锂二次电池中,负极集电体一般使用铜。然而,判明了在负极电位低的状态下铜脆化。铜的脆化进一步促进电极的压曲、电极的断裂等,因此锂二次电池的循环特性容易降低。

[0011] 用于解决问题的方案

[0012] 本公开的一方面涉及一种锂二次电池,其中,该锂二次电池具备:正极;负极;分隔件,其配置在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,在所述负极中,在充电时锂金属析出,在放电时所述锂金属溶解,所述负极具有多孔质树脂基材和与所述多孔质树脂基材层叠的锂金属层,所述多孔质树脂基材具有未填充所述锂金属层的多孔质区域。

[0013] 发明的效果

[0014] 根据本公开,可抑制锂二次电池的循环特性的降低。

[0015] 将本发明的新的特征记述在所附的权利要求书中,但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,通过对照附图的以下的详细的说明来更好地理解。

附图说明

- [0016] 图1是示意性地表示本公开的一实施方式的锂二次电池的纵剖视图。
- [0017] 图2是图1中的区域II的放大剖视图。
- [0018] 图3A是图1中的区域III的放大剖视图。
- [0019] 图3B是区域III的变形例的放大剖视图。

具体实施方式

[0020] 以下,举例对本公开的实施方式进行说明,但本公开并不限于以下说明的例子。在以下的说明中,有时例示具体的数值、材料等,但只要能够得到本公开的效果,就也可以应用其他数值、材料等。需要说明的是,本公开中特征性的部分以外的构成要素也可以应用公知的二次电池的构成要素。在本说明书中,在“数值A~数值B的范围”的情况下,该范围包括数值A和数值B。“数值A~数值B”的记载能够替换为“数值A以上且数值B以下”。在以下的说明中,在例示了与特定的物性、条件等相关的数值的下限和上限的情况下,只要下限不成为上限以上,就能够将例示的下限的任一个与例示的上限的任一个任意地组合。在例示多种材料的情况下,既可以从其中选择1种单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0021] 另外,本公开包含从所附的权利要求书所记载的多个权利要求中任意选择的2个以上的权利要求所记载的事项的组合。即,只要不产生技术上的矛盾,就能够组合从所附的权利要求书所记载的多个权利要求中任意选择的2个以上的权利要求所记载的事项。

[0022] 本公开的实施方式涉及使用锂金属作为负极活性物质的锂二次电池(锂金属二次电池)。锂二次电池具备正极、负极、配置于正极与负极之间的分隔件、以及具有锂离子传导性的非水电解质。在锂二次电池的负极中,充电时锂金属析出,放电时该锂金属溶解。

[0023] 在锂二次电池中,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的移动主要基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的移动(在其他观点中为电流)的70%~100%(例如80%~100%、90%~100%)是基于锂金属的析出和溶解。即,锂二次电池的负极的充电时和放电时的负极中的电子的移动与主要基于由负极活性物质(石墨等)引起的锂离子的吸藏和释放的负极不同。

[0024] 在充电时在负极使锂金属析出的电池中,满充电时的负极的开路电位(OCV:Open Circuit Voltage)相对于锂金属(锂的溶解析出电位)例如为70mV以下。满充电时是指,在将电池的额定容量设为C时,例如将电池充电到 $0.98 \times C$ 以上的充电状态(SOC:State of Charge)为止的状态。满充电时的负极的开路电位(OCV)只要将满充电状态的电池在氩气气氛下分解而取出负极,以锂金属为对电极组装电池单体进行测定即可。电池单体的非水电解质也可以是与分解后的电池中的非水电解质相同的组成。

[0025] 以下,对二次电池的各构成要素依次进行说明。

[0026] [负极]

[0027] 在本公开的实施方式的锂二次电池中,负极具有多孔质树脂基材和与多孔质树脂基材层叠的锂金属层。即,负极是多孔质树脂基材与锂金属层的层叠体。但是,多孔质树脂基材与专利文献1不同,具有未填充锂金属层的多孔质区域。以下,也将这样的负极称为“负极PSL”。

[0028] 多孔质树脂基材在其整体上具有空隙。多孔质区域是指,多孔质树脂基材中的、锂金属层的一部分(即,锂金属)未侵入其空隙的区域。多孔质树脂基材的整体也可以为多孔质区域,但通过使锂金属层与多孔质树脂基材的主面接触,至少少量的锂金属层的一部分侵入多孔质树脂基材的空隙,剩余部分成为多孔质区域。

[0029] 多孔质树脂基材通常为绝缘体,不具有集电功能,因此锂金属层承担集电功能。也可以在多孔质树脂基材的表面(特别是与用于将负极和端子电连接的引线或极耳的连接部位)设置铜、镍等基底金属层。在设置基底金属层的情况下,即使在充放电循环时锂金属层减少或者锂金属变化为锂化合物的情况下,也能够抑制集电功能的降低。

[0030] 锂金属层也可以具有未填充于多孔质树脂基材的表层区域。换言之,表层区域是指,锂金属层的未侵入多孔质树脂基材的空隙的剩余部分。即,负极也可以说是多孔质区域、锂金属层的一部分侵入多孔质树脂基材的空隙而形成的复合区域以及锂金属层的剩余部分(即,表层区域)的层叠体。

[0031] 锂二次电池在充电时锂金属在负极析出,因此负极的膨胀的程度容易变大。在此,“负极的膨胀”是指,负极的体积与析出的锂金属的体积的合计的体积增加。特别是在锂金属以枝晶状析出的情况下,膨胀量进一步变大。由此,在负极容易产生应力。

[0032] 另外,在负极使用铜的情况下,铜在负极电位低的状态下脆化。在负极产生的应力与铜的脆化相结合,负极劣化,促进压曲、断裂等。若通过SEM观察铜的断裂部分,则沿着铜的晶界观察到多个晶界裂纹。因而,认为由于晶界裂纹而产生脆性破坏。

[0033] 另一方面,在负极PSL中,多孔质树脂基材不像铜那样脆化。另外,多孔质树脂基材具备具有大量的空隙的多孔质区域,能够缓和在负极产生的应力,因此对应力的耐性高。因此,作为多孔质树脂基材和锂金属层的层叠体的负极PSL不易劣化,不易发生断裂等。另外,多孔质树脂基材轻量,容易提高锂二次电池的能量密度。进而,多孔质树脂基材在辊运送中不易断裂,操作容易。

[0034] 多孔质树脂基材的主面是指多孔质树脂基材的端面以外的面,是具有2个最大面积的面。锂金属层也可以分别层叠于多孔质树脂基材的2个主面这两者。锂金属层也具有2个主面。

[0035] (第1实施方式)

[0036] 在第1实施方式中,负极在多孔质树脂基材的至少一个主面具有与该主面接触的锂金属层。具体而言,锂金属层的一个主面与多孔质树脂基材的主面接触。与多孔质树脂基材的主面接触的一侧的锂金属层的主面的整体也可以与多孔质树脂基材的主面接触。或者,与多孔质树脂基材的主面接触的一侧的锂金属层的主面的90%以上的面积也可以与多孔质树脂基材的主面接触。但是,在此,主面的面积是指宏观意义上的面积,换言之,是指主面的正投影面积。

[0037] 需要说明的是,在负极PSL中,在多孔质树脂基材与锂金属层之间可以存在不可避免地形成的层。另外,通过锂金属参与的反应而生成的产物视为锂金属层的一部分。另外,容许实质上不产生脆化的影响的程度的铜介于锂金属层与多孔质树脂基材之间。

[0038] 在负极PSL中,锂金属层也可以将膜状的锂金属直接粘贴于多孔质树脂基材的主面而形成。另外,锂金属层也可以通过使用液相法或气相法在多孔质树脂基材的主面直接堆积锂金属而形成。作为液相法,可列举出电析法。作为气相法,可列举出蒸镀法。但是,负

极PSL的制造方法或锂金属层的形成方法没有特别限定。

[0039] 在第1实施方式的一个方式中,负极在多孔质树脂基材的两个主面分别具有锂金属层,正极和负极隔着分隔件卷绕。在该情况下,锂金属层分别与多孔质树脂基材的两个主面接触。

[0040] (第2实施方式)

[0041] 在第2实施方式中,负极在多孔质树脂基材的至少一个主面具有与该主面接触的基底金属层。锂金属层与基底金属层的主面和多孔质树脂基材的上述主面中的至少一者接触。具体而言,锂金属层的一个主面与基底金属层和多孔质树脂基材的至少一个主面接触。基底金属层提高负极的集电性。

[0042] 锂金属层例如也可以与基底金属层和多孔质树脂基材的两个主面接触。例如,基底金属层也可以以仅与多孔质树脂基材的各主面的一部分接触的方式设置。在该情况下,锂金属层能够与基底金属层和多孔质树脂基材的两个主面接触。例如,也可以在多孔质树脂基材的主面中的、与用于将负极和端子电连接的引线或极耳的连接部位选择性地设置基底金属层。设置基底金属层的面积相对于多孔质树脂基材的一个主面例如既可以为2%以上且30%以下,也可以为10%以上且20%以下。期望的是,这样的限定的区域包含与引线或极耳的连接部位。

[0043] 基底金属层也可以相对于多孔质树脂基材的一个主面设置成例如90%以上的面积。在该情况下,锂金属层能够仅与基底金属层的主面接触。

[0044] 与多孔质树脂基材的主面接触的一侧的锂金属层的主面的整体也可以与基底金属层和多孔质树脂基材中的至少一个主面接触。或者,与多孔质树脂基材的主面接触的一侧的锂金属层的主面的90%以上的面积也可以与基底金属层和多孔质树脂基材中的至少一个主面接触。

[0045] 在第2实施方式的一个方式中,负极在多孔质树脂基材的两个主面分别具有基底金属层和锂金属层,正极和负极隔着分隔件卷绕。在该情况下,配置于多孔质树脂基材的两个主面的锂金属层也可以分别与基底金属层的主面接触。

[0046] 基底金属层的厚度例如既可以为 $2\mu\text{m}$ 以下,也可以为 $1\mu\text{m}$ 以下。在该情况下,即使在基底金属层包含铜的情况下,也不易受到脆化的影响。但是,从可靠地得到集电性的提高效果的观点出发,期望的是,将基底金属层的厚度设为例如 $0.05\mu\text{m}$ 以上。

[0047] 基底金属层例如包含铜、镍、铬、钛、锡、银、金等,在容易确保耐腐蚀性、导电性等方面、难以与锂合金化方面是优选的。

[0048] 基底金属层例如能够通过蒸镀、溅射等气相法、化学镀法、电镀、层压法等形成,但其形成方法没有特别限定。

[0049] 表层区域的厚度只要是在放电时能够确保充分的集电性的厚度即可,在放电深度(DOD:Depth of Discharge)90%以上的放电状态下,例如既可以为 $1\mu\text{m}$ 以上,也可以为 $5\mu\text{m}$ 以上。另一方面,从提高锂二次电池的能量密度的观点出发,表层区域的厚度在放电深度90%以上的放电状态下也可以为 $40\mu\text{m}$ 以下或 $30\mu\text{m}$ 以下。需要说明的是,放电深度(DOD)为90%以上的放电状态与将电池的额定容量设为C时的 $0.1\times C$ 以下的充电状态(SOC)同义。

[0050] 锂金属层(或者表层区域)作为负极集电体发挥功能。在充电时,非水电解质所包含的锂离子在锂金属层上接受电子而成为锂金属,在锂金属层的表面析出。在锂金属层的

表面析出的锂金属通过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到非水电解质中的锂盐,也可以通过充电从正极活性物质供给,还可以是它们两者。

[0051] 锂金属层只要是由锂金属和锂合金中的至少一者形成的层即可。锂合金优选包含镁。锂合金中所包含的镁的含有率例如为0.1质量%以上,优选为0.5质量%以上或1质量%以上,也可以为3质量%以上或5质量%以上。在锂合金中的镁的含有率为这样的范围的情况下,抑制锂金属以枝晶状析出的效果提高,并且,容易在锂金属层的表面形成膜质优异的SEI覆膜。因此,能够进一步提高循环特性。锂合金中的镁的含有率例如为30质量%以下,也可以为15质量%以下或10质量%以下。在锂合金中的镁的含有率为这样的范围的情况下,通过锂金属的析出和溶解而得到容量的比例变多,能够得到更高的容量。另外,镁容易固溶于锂中,容易形成稳定的锂合金。

[0052] 锂合金也可以包含除了锂(第1元素)和镁(第2元素)之外的第3元素。第3元素的例子为铝、铟、钙、铅、氢、钠、铋、铜以及锌。锂合金既可以包含1种第3元素,也可以包含2种以上的第3元素。锂合金中的第3元素的含有率例如为10质量%以下,也可以为1质量%以下或低于0.1质量%。

[0053] 多孔质区域的空隙率只要应力缓和的效果充分,就没有特别限定,例如为30%以上且80%以下,也可以为40%以上且70%以下。多孔质区域是多孔质树脂基材的一部分,因此多孔质树脂基材自身的空隙率也例如为30%以上且80%以下,也可以为40%以上且70%以下。在空隙中也可以保持非水电解质。在该情况下,有利于充放电反应的均匀化、输出特性的提高。

[0054] 空隙率例如能够通过如下的步骤进行测定。首先,在多孔质区域的截面图像中,通过二值化处理区别构成多孔质区域的树脂区域和空隙区域。在二值化处理后的截面图像中,求出树脂区域与空隙区域的合计面积 S_0 ,并且求出空隙区域的面积 S_1 。求出 S_1 相对于 S_0 的比率 $=S_1 \times 100/S_0$ (%)。将该面积比率作为空隙率 P 。 S_1 相对于 S_0 的比率也可以在二值化处理后的截面图像的例如10处进行测定,将其平均值作为空隙率 P 。

[0055] 多孔质树脂基材是指,以树脂或有机物为主成分的多孔质基材,多孔质树脂基材的40体积%以上由树脂或有机物构成。

[0056] 多孔质树脂基材也可以为非导电性或绝缘性。树脂或有机物通常为非导电性或绝缘性。另外,非导电性或绝缘性的树脂大多拉伸强度高,断裂伸长率大。因而,在多孔质树脂基材为非导电性或绝缘性的情况下,材料选择的范围变宽。

[0057] 多孔质树脂基材所包含的树脂也可以为纤维状。换言之,多孔质树脂基材也可以是无纺布、机织布等。无纺布、机织布等的空隙率高,应力缓和的作用大,因此能够显著抑制锂二次电池的循环特性的降低。

[0058] 多孔质树脂基材所包含的树脂也可以为非纤维状。在该情况下,多孔质树脂基材至少是与无纺布和织布不同的形态,例如具有微多孔膜的形态。微多孔膜也可以是多孔质的拉伸膜。

[0059] 多孔质树脂基材也可以包含无机颗粒。无机颗粒例如也可以混入多孔质树脂基材所包含的树脂中。如果多孔质树脂基材所包含的树脂为纤维状,则也可以在构成纤维的树脂中混入无机颗粒。如果多孔质树脂基材所包含的树脂为非纤维状,则例如也可以在构成

微多孔膜的树脂中混入无机颗粒。

[0060] 多孔质树脂基材既可以为单层构造,也可以为多层构造。例如,也可以为多孔质树脂基材的基础基材上层叠包含无机颗粒的树脂层。包含无机颗粒的树脂层既可以是无机颗粒与具有粘结性的树脂粘合剂的混合物的涂膜,也可以是无机颗粒与高强度树脂的复合物。作为树脂粘合剂,可列举出氟树脂、聚丙烯腈、聚酰亚胺树脂、丙烯酸树脂、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、聚-N-乙烯基乙酰胺等。作为橡胶状聚合物,可列举出苯乙烯-丁二烯共聚物。作为高强度树脂,优选聚酰亚胺树脂、聚酰胺树脂(特别是芳香族聚酰胺树脂)。树脂层所包含的无机颗粒的含有率例如也可以为50质量%~99质量%。

[0061] 作为无机颗粒,没有特别限定,能够使用二氧化硅、氧化铝、氧化镁、勃姆石、二氧化硅氧化铝、沸石、三水铝石等。无机颗粒的平均粒径例如也可以为 $0.1\mu\text{m}$ ~ $1\mu\text{m}$ 。无机颗粒的平均粒径在多孔质区域的截面图像中选择任意的多个(例如30个)无机颗粒,作为具有与其轮廓所包围的面积相同的面积的相当圆的直径的平均值求出即可。截面图像使用透射型电子显微镜(TEM)即可。

[0062] 多孔质树脂基材所包含的树脂没有特别限定,例如可列举出聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃、聚酯、聚酰胺、聚酰亚胺、纤维素、聚甲基戊烯等。其中,期望的是,具有芳香环且不含氟原子的树脂。树脂在其分子内具有芳香环(例如苯环)的情况下,多孔质树脂基材与锂金属层的亲和性变高,两者间的粘接力提高。另外,树脂在其分子内不含氟原子的情况下,锂金属层与多孔质树脂基材的副反应难以进行。作为聚酯,优选芳香族聚酯,聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯等由于廉价而特别优选。作为聚酰亚胺,优选芳香族聚酰亚胺,作为聚酰胺,优选芳香族聚酰胺(芳纶)。

[0063] 多孔质树脂基材的MD方向的拉伸强度例如为100N/m以上,既可以为200N/m以上,也可以为400N/m以上。多孔质树脂基材的拉伸强度的上限没有特别限定,从确保缓和应力的充分的柔软性的观点出发,例如也可以为1500N/m以下。

[0064] 多孔质树脂基材的断裂伸长率例如为5%以上,既可以为30%以上,也可以为50%以上,还可以为100%以上。多孔质树脂基材的断裂伸长率的上限没有特别限定,从确保充分的机械强度的观点出发,例如也可以为300%以下。

[0065] 多孔质树脂基材的MD方向的拉伸强度(N/m)通过遵循JIS L 1913:2010的方法求出。在从多孔质树脂基材的端部离开100mm以上的位置、且从相互均等地离开的位置沿着MD方向分别采集5张来自多孔质树脂基材的宽度为 $50\pm 0.5\text{mm}$ 、能够使夹持间隔为200mm的长度(例如300mm)的试验片。以 $100\pm 10\text{mm/分钟}$ 的拉伸速度施加载荷直至试验片切断。测定试验片的最大载荷时的拉伸强度至0.1N单位,并且测定最大载荷时的长度L至1mm单位,由长度L和试验片的初始长度L0求出伸长率($100\times(L-L_0)/L_0(\%)$)。拉伸强度换算为每1m来表示。

[0066] 从提高锂二次电池的能量密度的观点出发,只要确保机械强度,多孔质树脂基材的厚度越薄越好。多孔质树脂基材的厚度例如既可以为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $80\mu\text{m}$ 以下,也可以为 $10\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下。

[0067] 锂金属层的表层区域和多孔质树脂基材的厚度也可以通过分别使用扫描型电子显微镜(SEM)在负极的截面中测定各个构件的任意10点的厚度,计算它们的平均值来求出。

[0068] 负极也可以是多孔质树脂基材的两个主面具有锂金属层。在该情况下,也可以通过将正极和负极隔着分隔件卷绕而构成电极组。即,锂二次电池也可以具备卷绕型的电极组。通常,卷绕型的电极组在充放电时容易产生应力,容易产生负极的断裂。特别是在卷绕型的电极组的外周侧,有时对负极施加大的拉伸张力。另一方面,负极PSL具有多孔质区域,因此由于多孔质区域的弹性,即使在卷绕型的电极组的外周侧,拉伸张力也显著缓和,负极的断裂被显著抑制。

[0069] [正极]

[0070] 正极例如具备正极集电体和承载于正极集电体的正极合剂层。正极合剂层能够通过将使正极合剂分散于分散介质而成的正极浆料涂布于正极集电体的表面并使其干燥而形成。也可以根据需要对干燥后的涂膜进行压延。正极合剂能够包含正极活性物质作为必须成分,包含粘结剂、导电剂等作为任意成分。正极合剂层既可以仅形成于正极集电体的单面,也可以形成于两面。

[0071] 正极活性物质是吸藏和释放锂离子而显现容量的材料。作为正极活性物质,例如可列举出含锂过渡金属氧化物、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,作为锂二次电池的正极活性物质,从制造成本低、平均放电电压高出发,优选为也用作锂离子二次电池的正极活性物质的含锂过渡金属氧化物。

[0072] 作为含锂过渡金属氧化物所包含的过渡金属元素,可列举出Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、W等。含锂过渡金属氧化物既可以包含1种过渡金属元素,也可以包含2种以上。过渡金属元素也可以是Co、Ni和/或Mn,至少包含Ni在高容量化和低成本化的方面优选。含锂过渡金属氧化物能够根据需要包含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。典型元素也可以是Al等。

[0073] 导电材料例如是碳材料。作为碳材料,可列举出炭黑、乙炔黑、科琴黑、碳纳米管以及石墨等。

[0074] 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。

[0075] 正极集电体使用箔、薄膜等。在正极集电体的表面也可以涂布碳材料。作为正极集电体的材质,例如可列举出包含Al、Ti、Fe等的金属材料。金属材料也可以是Al、Al合金、Ti、Ti合金、Fe合金等。Fe合金也可以是不锈钢(SUS)。正极集电体的厚度没有特别限制,例如为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下。

[0076] [分隔件]

[0077] 通常,期望的是在正极与负极之间夹设分隔件。分隔件的离子透过度高,具备适度的机械强度和绝缘性。作为分隔件,能够使用微多孔薄膜、机织布、无纺布等。作为分隔件的材质,优选聚丙烯、聚乙烯等聚烯烃、聚甲基戊烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、芳纶、纤维素等。

[0078] 分隔件既可以在正极与负极之间夹设1张,也可以夹设多张。在正极与负极之间夹设多张分隔件的情况下,既可以将微多孔薄膜、机织布、无纺布中的1种重叠多张来使用,也可以将微多孔薄膜、机织布、无纺布中的至少2种重叠多张来使用。夹设1张的情况下的分隔件的厚度没有特别限制,优选为 $5\mu\text{m} \sim 80\mu\text{m}$ 。夹设多张的情况下的分隔件的厚度也没有特别限制,优选为 $5\mu\text{m} \sim 80\mu\text{m}$ 。

[0079] 作为构成负极的多孔质树脂基材,也可以使用分隔件。即,负极也可以由分隔件和层叠于分隔件的锂金属层构成。在该情况下,既可以将作为锂二次电池的分隔件而公知或使用的分隔件用作多孔质树脂基材,也可以使用作为锂离子二次电池、锂离子电容器、双电层电容器等的分隔件而公知或使用的分隔件。为了吸收由枝晶的膨胀引起的应力,也可以将分隔件重叠多层来使用。

[0080] 用作多孔质树脂基材的分隔件既可以为单层构造,也可以为多层构造。另外,用作多孔质树脂基材的分隔件也可以具有包含无机颗粒的耐热层。耐热层也可以形成于分隔件的一个表层或两个表层。耐热层也可以包含已述的高强度树脂。作为无机颗粒,能够使用已述的材料。在将多孔质树脂基材的厚度设为 T 时,耐热层所占的厚度也可以为 $0.1T \sim 1.5T$ 的范围。

[0081] [非水电解质]

[0082] 具有锂离子传导性的非水电解质既可以是液态电解质(电解液),也可以是凝胶状电解质,还可以是固体电解质。液态电解质(电解液)例如包含非水溶剂和溶解于非水溶剂的锂盐。液态电解质通过使锂盐溶解于非水溶剂来制备。通过锂盐溶解于非水溶剂中,生成锂离子和阴离子。

[0083] 凝胶状电解质包含锂盐和基质聚合物,或者包含锂盐、非水溶剂以及基质聚合物。作为基质聚合物,例如使用吸收非水溶剂而凝胶化的聚合物材料。作为聚合物材料,可列举出氟树脂、丙烯酸树脂、聚醚树脂、聚环氧乙烷等。

[0084] 固体电解质也可以是无机固体电解质。作为无机固体电解质,例如使用全固体锂离子二次电池等中公知的材料(例如氧化物系固体电解质、硫化物系固体电解质、卤化物系固体电解质等)。

[0085] 作为锂盐的阴离子,能够使用锂二次电池的非水电解质中利用的公知的阴离子。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 $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 等。草酸盐络合物的阴离子也可以含有硼和/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、 $\text{BF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)^-$ 、 $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)^-$ 、 $\text{PF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ 等。非水电解质既可以单独包含1种锂盐,也可以包含2种以上的锂盐。

[0086] 从抑制锂金属以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,锂金属容易以细小的颗粒状均匀地析出。因此,容易抑制锂金属的局部析出。非水电解质也可以包含草酸盐络合物的阴离子和其他阴离子。其他阴离子也可以为 PF_6^- 和/或酰亚胺类的阴离子。

[0087] 作为非水溶剂,可列举出酯化合物、醚化合物、腈化合物、酰胺化合物等。这些化合物包含卤素取代物等。作为卤素取代物,可列举出氟化物等。非水电解质既可以单独包含这些非水溶剂,也可以包含2种以上。

[0088] 非水溶剂也可以包含醚化合物作为主成分。需要说明的是,主成分是指,非水溶剂中的醚化合物的含量为50质量%以上,也可以为80质量%以上。另外,非水溶剂中的醚化合物的含量既可以为95质量%以下,也可以为100质量%以下。关于非水溶剂中的醚化合物的含量范围,也可以为将上述的上限和下限任意组合的范围。

[0089] 认为醚化合物的稳定性(特别是耐还原性)优异,负极表面的分解物的生成受到抑

制,因此负极的膨胀受到抑制。

[0090] 作为醚化合物,可列举出环状醚、链状醚等。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、甲基苯醚、苄基乙醚、二苯醚、二苄醚、1,2-二乙氧基乙烷、二乙二醇二甲醚、1,1,2,2-四氟乙基-2,2,2-三氟乙醚、1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙醚等。其中,优选1,2-二甲氧基乙烷、1,1,2,2-四氟乙基-2,2,2-三氟乙醚等。它们既可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0091] 作为酯化合物,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、氟丙酸甲酯等。它们既可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0092] 非水电解质(例如电解液)中的锂盐的浓度例如为0.5mol/L以上且3.5mol/L以下。也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,也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。

[0093] 非水电解质也可以包含添加剂。添加剂也可以在负极上形成覆膜。通过在负极上形成源自添加剂的覆膜,容易进一步抑制枝晶的生成。作为添加剂,例如可列举出碳酸亚乙酯、氟代碳酸亚乙酯(FEC)、碳酸乙烯基乙酯(VEC)等。

[0094] [锂二次电池]

[0095] 以下,以具备卷绕型的电极组的圆筒形电池为例,参照附图对本公开的锂二次电池的结构进行说明。但是,本公开并不限于以下的结构。

[0096] 图1是示意性地表示本公开的实施方式的锂二次电池的一例的纵剖视图。图2是将由图1的区域II包围的部分(包含正极的一部分)放大的图。图3A是将由图1的区域III包围的部分(包含负极的一部分)放大的图。图3B是将由图1的区域III包围的部分的变形例放大的图。需要说明的是,各图是示意性地表示的图,各构成构件的尺寸(例如,厚度)的比率等与实际不同。

[0097] 锂二次电池10具备圆筒形的电池外壳,收纳于电池外壳内的卷绕型的电极组14以及未图示的非水电解质。电极组14通过将带状的正极11和带状的负极12以分隔件13介于正极11与负极12之间的方式卷绕而构成。

[0098] 在图3A中,负极12由多孔质树脂基材40和锂金属层41构成。在图3B中,多孔质树脂基材40具有多孔质区域40a和复合区域40b。复合区域40b是锂金属层41的一部分侵入多孔质树脂基材40的空隙而形成的。锂金属层41的剩余部分对应于已述的表皮层。负极12经由负极引线20与兼作负极端子的外壳主体15电连接。负极引线20的一端部例如与负极12的长度方向的端部连接,另一端部焊接于外壳主体15的内底面。

[0099] 正极11具备正极集电体30和正极合剂层31,经由正极引线19与兼作正极端子的盖子26电连接。正极引线19的一端部例如与正极11的长度方向的中央附近连接。从正极11延伸出的正极引线19通过形成于绝缘板17的未图示的贯通孔而延伸至局部开口的金属板22。正极引线19的另一端部焊接于局部开口的金属板22的电极组14侧的面。

[0100] 电池外壳由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构成。在外壳主体15与封口体16之间配置有垫片27,由此确保电池外壳

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。

[0101] 外壳主体15例如具有将外壳主体15的侧壁局部地从外侧冲压而形成的台阶部21。台阶部21也可以在外壳主体15的侧壁沿着外壳主体15的周向形成为环状。在该情况下,封口体16被台阶部21的开口部侧的面支承。

[0102] 封口体16具备局部开口的金属板22、下阀芯23、绝缘构件24、上阀芯25以及盖子26。在封口体16中,这些构件以该顺序层叠。封口体16以盖子26位于外壳主体15的外侧、局部开口的金属板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的上述各构件例如是圆板形状或环形状。下阀芯23和上阀芯25在各自的中央部相互连接,并且在各自的周缘部之间夹设有绝缘构件24。局部开口的金属板22和下阀芯23在各自的周缘部相互连接。上阀芯25和盖子26在各自的周缘部相互连接。即,除了绝缘构件24之外的各构件相互电连接。

[0103] 在下阀芯23形成有未图示的通气孔。因此,当电池外壳的内压由于异常发热等而上升时,上阀芯25向盖子26侧膨胀,从下阀芯23离开。由此,下阀芯23与上阀芯25的电连接被切断。当内压进一步上升时,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。

[0104] 在图示例中,对圆筒形的锂二次电池进行了说明,但不限于该情况,能够应用本实施方式。锂二次电池的形状根据其用途等,除了圆筒形以外,还能够从硬币型、方型、片型、扁平型等各种形状中适当选择。另外,在图示例中示出卷绕型的电极组,但电极组的形态也没有特别限定,也可以是通过将正极和负极隔着分隔件层叠而构成的层叠型的电极组。另外,关于锂二次电池的电极组和非水电解质以外的结构,能够没有特别限制地利用公知的结构。

[0105] <实施例>

[0106] 以下,基于实施例和比较例对本公开的锂二次电池进行具体说明。本公开并不限定于以下的实施例。

[0107] 《实施例1~17》

[0108] (1) 正极的制作

[0109] 将含有Li、Ni、Co以及Al的含锂过渡金属氧化物(NCA;正极活性物质)、乙炔黑(AB;导电材料)以及聚偏二氟乙烯(PVdF;粘结材料)以NCA:AB:PVdF=95:2.5:2.5的质量比混合,进而适量添加N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)并搅拌,制备正极合剂浆料。接下来,将得到的正极合剂浆料涂布于作为正极集电体发挥功能的Al箔(厚度15 μm)的两面后,进行干燥,使用辊对正极合剂的涂膜进行压延。最后,将得到的正极集电体与正极合剂层的层叠体切断成预定的电极尺寸,制作在正极集电体的两面具备正极合剂层(厚度65 μm)的正极。

[0110] (2) 负极的制作

[0111] 准备具有表1、表2所示的厚度和空隙率的无纺布作为多孔质树脂基材(基础基材)。构成无纺布的纤维的树脂为聚对苯二甲酸乙二醇酯。在非活性气体气氛中,在无纺布的两面压接锂箔(厚度5 μm 或30 μm),制作具备层叠于无纺布的两面的锂金属层(锂箔)的负极。在压接时,锂金属稍微进入无纺布的空隙,但剩余部分(表皮层)的厚度保持为大致5 μm 或30 μm 。

[0112] 仅E5使用了除锂以外还包含5质量%的镁的锂合金箔(厚度30 μm)。

[0113] 在E4~E17中,通过蒸镀方法在无纺布或微多孔膜的两面形成铜、铬、银或镍的基底金属层(厚度为 $0.2\mu\text{m}$ 或 $1\mu\text{m}$)。

[0114] 在E12、E15中,在无纺布或微多孔膜的两面形成包含勃姆石(平均粒径 $0.5\mu\text{m}$)作为无机颗粒、包含芳纶作为高强度树脂的树脂层。在E12、E15中,将树脂层所包含的勃姆石的含有率分别设为95质量%、97质量%。树脂层的厚度为每单面 $2\mu\text{m}$ 。

[0115] 在E13、E14、E16、E17中,在无纺布或微多孔膜的两面形成包含氧化铝(平均粒径为 $0.2\mu\text{m}$)作为无机颗粒、包含芳纶作为高强度树脂的树脂层。在E13、E14中,树脂层所包含的氧化铝的含有率设为95质量%。在E16、E17中,树脂层所包含的氧化铝的含有率设为97质量%。树脂层的厚度为每单面 $2\mu\text{m}$ 。

[0116] 在E15~E17中,代替无纺布,使用聚乙烯制微多孔膜(厚度 $15\mu\text{m}$ 或 $30\mu\text{m}$,空隙率65%)作为多孔质树脂基材。

[0117] (3) 非水电解质的制备

[0118] 分别在非水溶剂中以成为1摩尔/L的浓度溶解 LiPF_6 ,并且以成为0.1摩尔/L的浓度溶解 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$,制备液体的非水电解质。非水溶剂使用1,2-二甲氧基乙烷与1,2,2,2-四氟乙基-2,2,2-三氟乙醚的混合溶剂。

[0119] (4) 电池的制作

[0120] 在上述得到的正极上安装Al制的极耳。在上述得到的负极的锂金属层上安装Ni制的极耳。在非活性气体气氛中,使分隔件介于正极与负极之间,将正极和负极卷绕成螺旋状,制作卷绕型的电极组。分隔件使用2种聚乙烯制微多孔膜(厚度 $15\mu\text{m}$ 的分隔件A或厚度 $30\mu\text{m}$ 的分隔件B)。在将2张重叠使用的情况下(E3~E16、R1),使分隔件B仅与正极的两面相邻地配置。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壳体,向收纳有电极组的外壳体注入上述非水电解质后,将外壳体密封,制作锂二次电池。在表1、表2中,E1~E17是实施例1~17的电池。

[0121] [评价]

[0122] <循环特性>

[0123] 对于得到的各电池,在 25°C 的环境下进行充放电循环试验。充放电在以下的条件下进行。在充电与放电之间进行20分钟的休止。

[0124] (充电)

[0125] 以10mA进行恒流充电直至电压成为4.1V,之后,以4.1V进行恒压充电直至电流成为1mA。

[0126] (放电)

[0127] 以10mA进行恒流放电直至电压成为3V。

[0128] 反复进行充放电直至100次循环,测定100次循环时的放电容量。将评价结果示于表1、表2。需要说明的是,在表1、表2中,各电池的100次循环时的放电容量表示为将电池E1的100次循环时的放电容量设为100时的相对值。

[0129] <能量密度>

[0130] 由电池的体积和设计容量计算每单位体积的能量密度,求出将电池E1的能量密度设为100时的相对值。将结果示于表1、表2。

[0131] [表1]

[0132]

电池	多孔质树脂基材						基底金属层		锂金属层		分隔件		评价结果	
	基础基材			树脂层			金属	厚度 (μm)	金属	厚度 (μm)	A μm	B μm	放电容量 (相对值)	能量 密度 (相对值)
	材质	厚度	孔隙率	配置	厚度	无机颗粒								
		(μm)	(%)		(μm)									
E1	无纺布	20	45	-	-	-	-	Li	5	15	-	100	100	
E2	无纺布	20	45	-	-	-	-	Li	30	15	-	102	98	
E3	无纺布	20	45	-	-	-	-	Li	30	15	30	104	96	
E4	无纺布	20	45	-	-	-	铜	0.2	Li	30	15	30	110	96
E5	无纺布	20	45	-	-	-	铜	0.2	Li-Mg	30	15	30	111	96
E6	无纺布	20	45	-	-	-	铬	0.2	Li	30	15	30	109	96
E7	无纺布	20	45	-	-	-	镍	0.2	Li	30	15	30	107	96
E8	无纺布	20	45	-	-	-	银	0.2	Li	30	15	30	110	96
E9	无纺布	30	45	-	-	-	铜	0.2	Li	30	15	30	113	95
E10	无纺布	30	70	-	-	-	铜	0.2	Li	30	15	30	115	95
E11	无纺布	40	70	-	-	-	铜	0.2	Li	30	15	30	116	95

[0133] [表2]

[0134]

电池	多孔质树脂基材						基底金属层		锂金属层		分隔件		评价结果	
	基础基材			树脂层			金属	厚度 (μm)	金属	厚度 (μm)	A μm	B μm	放电容量 (相对值)	能量 密度 (相对值)
	材质	厚度	孔隙率	配置	厚度	无机颗粒								
		(μm)	(%)		(μm)									
E12	无纺布	30	70	两面	2	勃姆石	铜	0.2	Li	30	15	30	117	95
E13	无纺布	30	70	两面	2	氧化铝	铜	0.2	Li	30	15	30	118	95
E14	无纺布	30	70	两面	2	氧化铝	铜	1	Li	30	15	30	122	95
E15	微多孔膜	15	65	两面	2	勃姆石	铜	0.2	Li	30	15	30	55	98
E16	微多孔膜	15	65	两面	2	氧化铝	铜	0.2	Li	30	15	30	70	98
E17	微多孔膜	30	60	两面	2	氧化铝	铜	0.2	Li	30	15	30	68	98
R1	电解铜箔	12	0	-	-	-	-	-	Li	30	15	30	40	105

[0135] 《比较例1》

[0136] 作为负极,使用电解铜箔(厚度 $12\mu\text{m}$)代替多孔质树脂基材与锂金属层的层叠体,除此以外,与实施例3同样地制作锂二次电池R1,进行评价。将结果以上述相对值示于表2。

[0137] 电池E1~E17与电池R1相比,100次循环时的放电容量高,循环特性提高。另外,能量密度也良好。将100次循环后的各电池分解,对负极进行SEM观察,结果确认了在R1中发生了铜箔的断裂。另一方面,在E1~E17中未确认到负极的断裂、压曲。

[0138] 产业上的可利用性

[0139] 本公开的锂二次电池能够用于移动电话、智能手机、平板终端那样的电子设备、包括混合动力设备、插电式混合动力设备的电动汽车、与太阳能电池组合的家庭用蓄电池等。

[0140] 关于目前的优选实施方式对本发明进行了说明,但不应限定性地解释这样的公开。通过阅读上述公开,各种变形和改变对于属于本发明的技术领域的本领域技术人员来说是显而易见的。因而,所附的权利要求书应解释为,在不脱离本发明的真正的精神和范围的情况下包括所有的变形和改变。

[0141] 附图标记说明

[0142] 10、锂二次电池;11、正极;12、负极;13、分隔件;14、电极组;15、外壳主体;16、封口体;17、18、绝缘板;19、正极引线;20、负极引线;21、台阶部;22、局部开口的金属板;23、下阀芯;24、绝缘构件;25、上阀芯;26、盖子;27、垫片;30、正极集电体;31、正极合剂层;40、多孔

质树脂基材;40a、多孔质区域;40b、复合区域;41、锂金属层。

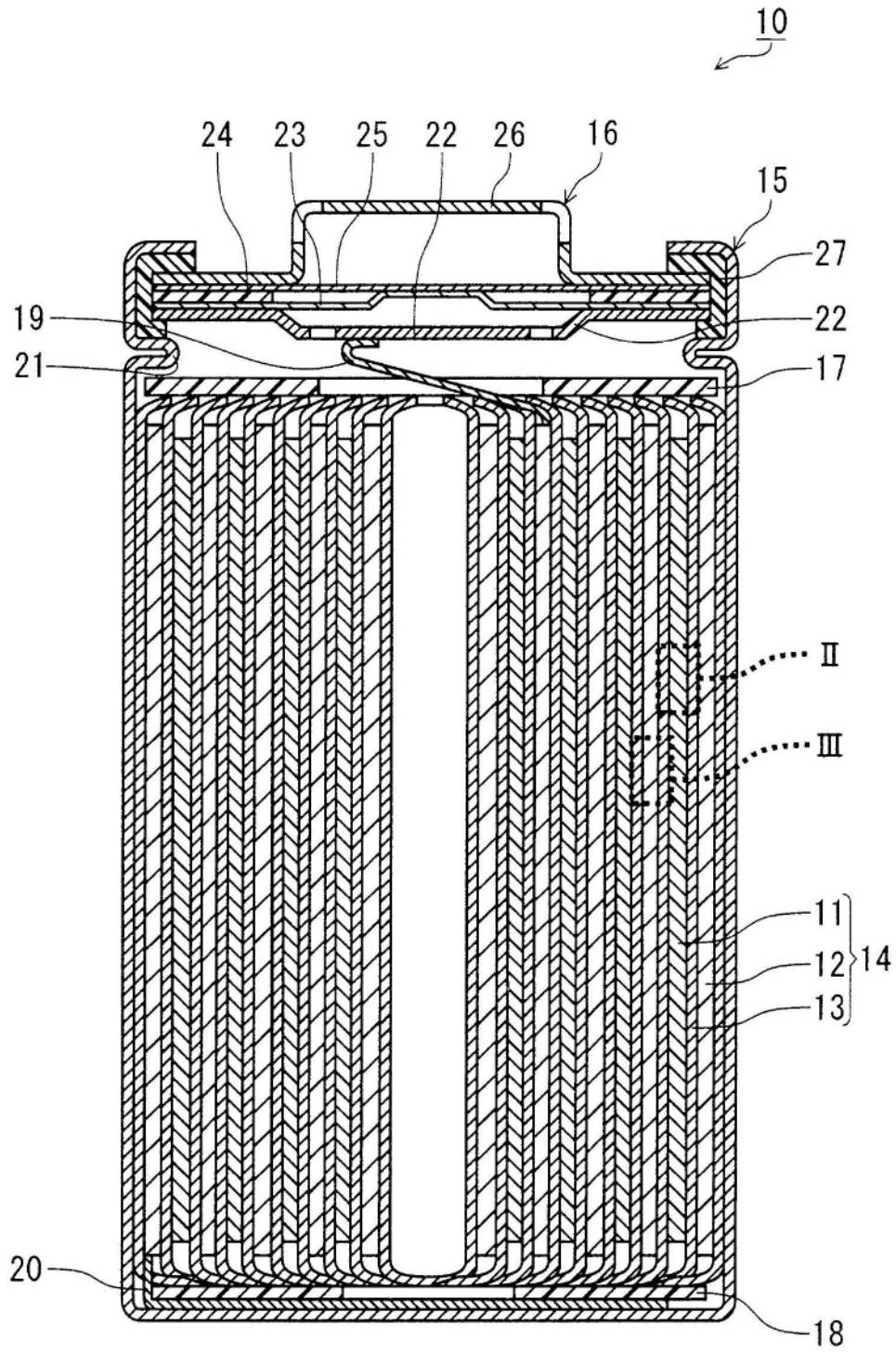


图1

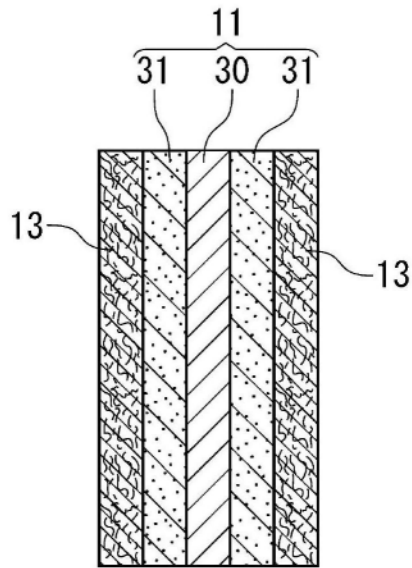


图2

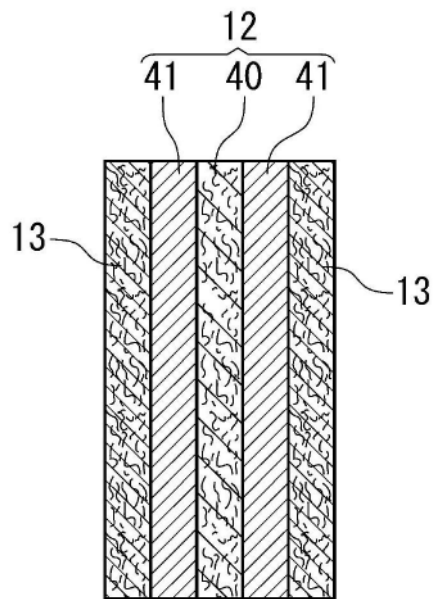


图3A

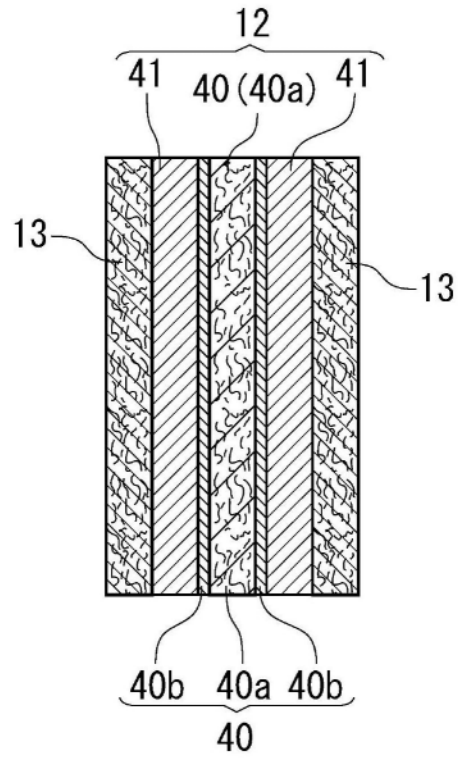


图3B