



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118947005 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 12

(21) 申请号 202380030599.0

(22) 申请日 2023.03.22

(30) 优先权数据

2022-058677 2022.03.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/011221 2023.03.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/189938 JA 2023.10.05

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本

(72) 发明人 后藤俊哉 福冈隆弘 藤田悟朗

荻野洋岳

(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 10/0587 (2006.01)

H01M 4/134 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

H01M 10/0566 (2006.01)

H01M 50/474 (2006.01)

H01M 50/477 (2006.01)

H01M 50/483 (2006.01)

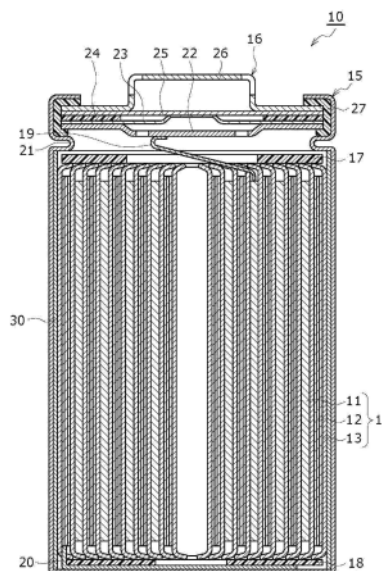
权利要求书1页 说明书12页 附图6页

(54) 发明名称

蓄电装置

(57) 摘要

蓄电装置具备:电极体,其是将正极、负极以及分隔件卷绕而成的;圆筒状的约束构件,其由金属构成,覆盖电极体的外周面;以及外装罐,其收纳被约束构件覆盖的电极体和电解液,约束构件在自电极体受到预定以上的力时在电极体的径向上变形。



1. 一种蓄电装置,其中,
该蓄电装置具备:
卷绕型的电极体,其是将正极、负极以及分隔件卷绕而成的;
圆筒状的约束构件,其由金属构成,覆盖所述电极体的侧周面;以及
外装构件,其收纳被所述约束构件覆盖的所述电极体和电解液,
所述约束构件在自所述电极体受到预定以上的力时在所述电极体的径向上变形。
2. 根据权利要求1所述的蓄电装置,其中,
在所述电极体中配置为在所述正极与所述负极之间夹设有所述分隔件,
所述负极形成有金属锂的层,
在所述分隔件与所述正极之间以及所述分隔件与所述负极之间中的至少一者配置有
间隔件。
3. 根据权利要求1或2所述的蓄电装置,其中,
所述约束构件的长度方向的长度比所述电极体的长度方向的长度长。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的蓄电装置,其中,
所述约束构件固定于所述外装构件。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的蓄电装置,其中,
所述约束构件为网状构造。
6. 根据权利要求1~4中任一项所述的蓄电装置,其中,
在所述约束构件形成有多条狭缝。
7. 根据权利要求1~4中任一项所述的蓄电装置,其中,
在所述约束构件形成有多个圆孔。

蓄电装置

技术领域

[0001] 本发明涉及蓄电装置。

背景技术

[0002] 在蓄电装置中,存在负极使用锂金属的蓄电装置。例如在专利文献1中公开了一种锂离子电池,该锂离子电池具备:正极,其具有由含锂过渡金属氧化物构成的正极活性物质;负极,其具有负极集电体,在充电时在负极集电体上析出锂金属;分隔件,其配置在正极和负极之间;以及非水电解质。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:国际公开第2019/087709号

发明内容

[0006] 在专利文献1所公开的蓄电装置中,能够在分隔件与负极之间设置空气层来改善由于金属锂析出而导致负极膨胀的情况。但是,对于在长期循环后负极膨胀而蓄电装置的可靠性降低的状况,需要进一步改善。

[0007] 本发明的目的在于提供可靠性优异的蓄电装置。

[0008] 本发明的一技术方案的蓄电装置具备:电极体,其是将正极、负极以及分隔件卷绕而成的;圆筒状的约束构件,其由金属构成,覆盖电极体的外周面;以及外装构件,其收纳被约束构件覆盖的电极体和电解液,约束构件在自电极体受到预定以上的力时在电极体的径向上变形。

[0009] 根据本发明的一技术方案,能够提高蓄电装置的可靠性。

附图说明

[0010] 图1是对第1实施方式的一个例子的蓄电装置从侧方进行观察而得到的示意剖视图。

[0011] 图2是表示实施方式的一个例子的金属约束构件的示意图。

[0012] 图3是表示实施方式的另一个例子的金属约束构件的示意图。

[0013] 图4是表示实施方式的另一个例子的金属约束构件的示意图。

[0014] 图5是表示实施方式的另一个例子的金属约束构件的示意图。

[0015] 图6是将第2实施方式的蓄电装置分解表示的立体图。

具体实施方式

[0016] 以下,详细地说明本发明的实施方式的一个例子。在以下的说明中,具体的形状、材料、方向、数值等是用于容易理解本发明的例示,能够根据用途、目的、规格等适当地变更。

[0017] “蓄电装置(外装罐)”

[0018] 使用图1,对第1实施方式的蓄电装置10进行说明。

[0019] 蓄电装置10主要作为动力用的电源使用。蓄电装置10例如作为电动汽车、电动工具、电动辅助自行车、电动摩托车、电动轮椅、电动三轮车、电动代步车等利用马达驱动的电动设备的电源使用。但是,蓄电装置10的用途并不限定,也可以作为除电动设备以外的电气设备、例如清洁器、无线设备、照明装置、数码相机、摄像机等在室内外使用的各种电气设备用的电源使用。另外,蓄电装置10也可以作为可穿戴设备的电源使用。蓄电装置10例如作为便携式电话、便携式播放器、PDA(Personal Digital Assistant)等小型电动设备的电源使用。但是,蓄电装置10的用途并不限定。

[0020] 如图1所示,蓄电装置10具备:卷绕型的电极体14;非水电解质(未图示);约束构件30,其覆盖电极体14的侧周面;作为外装构件的外装罐15;以及封口体16,其封堵外装罐15。电极体14包括正极11、负极12以及分隔件13,正极11和负极12构成为隔着分隔件13呈漩涡状卷绕。蓄电装置10是在充电时在负极12上析出锂金属且在放电时该锂金属溶解于非水电解质中的锂二次电池。

[0021] 正极11具有带状的芯体、形成于该芯体的至少一面的活性物质层。该活性物质层例如含有活性物质、粘结材料、导电材料。

[0022] 正极活性物质是吸储以及释放锂离子的材料。作为正极活性物质,例如能够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,从制造成本便宜且平均放电电压较高这一点出发,优选为含锂过渡金属氧化物。含锂过渡金属氧化物是指含有锂和锂以外的金属Me并且金属Me至少包括过渡金属的复合氧化物。在含锂过渡金属氧化物中,包含具有层状构造的岩盐型(层状岩盐型)的结晶构造在内的复合氧化物从得到高容量这一点出发是优选的。

[0023] 金属Me能够包括Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、W等作为过渡金属元素。含锂过渡金属氧化物可以包括一种过渡金属元素,也可以包括两种以上过渡金属元素。金属Me优选含有从由Co、Ni和Mn组成的组中选择的至少一种作为过渡金属元素,优选至少含有Ni作为过渡金属。含锂过渡金属氧化物根据需要能够含有一种以上的典型元素。作为典型元素,能够举出Mg、Al、Ca、Zn、Ga、Ge、Sn、Sb、Pb、Bi等。典型元素也可以是Al等。即,金属Me也可以含有Al作为任意成分。

[0024] 含锂过渡金属氧化物例如用通式(1): $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{M}_{1-b}\text{O}_2$ 表示。在通式(1)中,满足 $0.9 \leq a \leq 1.2$ 以及 $0.65 \leq b \leq 1$,M是从由Co、Mn、Al、Ti、Fe、Nb、B、Mg、Ca、Sr、Zr以及W组成的组中选择的至少一种元素。

[0025] 正极11和负极12所具有的Li的合计量mLi相对于含锂过渡金属氧化物所具有的金属Me的量mMe的摩尔比:mLi/mMe例如为1.2以下,也可以为1.1以下。

[0026] 作为正极11的芯体的材质,例如能够举出包括Al、Ti、Fe等的金属材料。金属材料可以是Al、Al合金、Ti、Ti合金、Fe合金(不锈钢(SUS)等)。该芯体的厚度没有特别限制,例如为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $300\mu\text{m}$ 以下。

[0027] 负极12具有带状的芯体和在该芯体的表面析出的锂金属。更具体而言,非水电解质中含有的锂离子因充电而在负极12的芯体上接收电子从而成为锂金属,在负极12的芯体的表面析出。在负极12的芯体的表面析出的锂金属因放电而作为锂离子溶解在非水电解质

中。另外,非水电解质中含有的锂离子可以来自添加于非水电解质的锂盐,也可以通过充电而自正极活性物质供给,也可以是通过这两种方式获得。

[0028] 负极12也可以包括保持于其芯体的锂离子吸储层(通过由负极12的活性物质(石墨等)实现的锂离子的吸储以及释放来表现出容量的层)。在该情况下,可以是,满充电时的负极12的开路电位相对于锂金属(锂的溶解析出电位)为70mV以下。在满充电时的负极12的开路电位相对于锂金属为70mV以下的情况下,在满充电时的锂离子吸储层的表面存在锂金属。即,负极12表现出由锂金属的析出以及溶解而实现的容量。

[0029] 锂离子吸储层由含有活性物质的合剂层形成。该合剂层除活性物质以外还可以含有粘结剂、增稠剂、导电剂等。作为上述活性物质,能够举出含碳材料、含Si材料、含Sn材料等。锂离子吸储层可以含有一种活性物质,也可以组合含有两种以上活性物质。作为上述含碳材料,例如能够举出石墨、易石墨化碳(软碳)、难石墨化碳(硬碳)。导电材料例如是碳材料。作为碳材料,能够举出炭黑、乙炔黑、科琴黑、碳纳米管以及石墨等。作为粘结材料,例如能够举出氟树脂、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,能够举出聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯等。

[0030] 负极12的芯体是带状的导电性片材。作为导电性片材,能够使用金属箔、金属膜等。其中,上述芯体优选使用铜箔或铜合金箔,但没有特别限定。上述芯体的材质也可以是除锂金属以及锂合金以外的金属材料。金属材料例如可以是Cu、Ni、Fe或者含有这些金属元素的合金。作为合金,能够举出Cu合金、Fe合金(不锈钢(SUS)等)。上述芯体的厚度没有特别限制,例如为5 μ m以上且300 μ m以下。

[0031] 另外,在以下的实施方式的说明中,对于与正极11、负极12这两者相当的事项,有时使用“电极”这样的用语进行说明。

[0032] 分隔件13使用具有离子透过性以及绝缘性的多孔性片材。作为多孔性片材,例如能够举出具有微多孔的薄膜、织物、无纺布等。分隔件13的材质没有特别限定,可以是高分子材料。作为高分子材料,能够举出烯烃树脂、聚酰胺树脂、纤维素等。作为烯烃树脂,能够举出聚乙烯、聚丙烯以及乙烯与丙烯的共聚物等。分隔件13根据需要也可以含有添加剂。作为添加剂,能够举出陶瓷无机填料等。

[0033] 分隔件13的厚度没有特别限定,例如为5 μ m以上且20 μ m以下,相对优选为10 μ m以上且20 μ m以下。

[0034] 间隔件可以设于正极11或负极12与分隔件13之间。该间隔件形成用于收纳析出的锂金属的极板间空间。分隔件13通常为具有长边和短边的长条片状(带状)。在此,将沿着分隔件13的短边的方向设为D1。在间隔件的与方向T平行且与方向D1平行的截面(以下,称为基准截面。)中,分隔件13、正极11或负极12与间隔件的接触长度(第1区域R1的宽度)并没有特别限定,例如为500 μ m以上且2000 μ m以下。当接触长度在该范围时,对间隔件施加的应力易于均匀地分散于分隔件13、正极11和负极12。另外,与间隔件相对的第1区域R1易于以均匀且分散的状态与正极11或负极12相对地配置。此外,接触长度是基准截面中的不同的5个部位处的接触长度的平均值。

[0035] 间隔件的基准截面的形状并未特别限定。间隔件的基准截面的形状例如是矩形、至少1个角部具有曲线的矩形、梯形、椭圆形、椭圆形的局部、或与这些形状类似的形状。

[0036] 构成间隔件的材料并无特别限制。间隔件例如可以通过在分隔件13、正极11或负

极12的表面涂敷含有树脂材料等的溶液或分散液并且使其干燥而形成。溶剂或者分散介质并没有特别限定,例如能够使用N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)。另外,间隔件也可以通过在分隔件13、正极11或负极12的表面将颗粒散布为期望形状而形成。间隔件也可以通过在分隔件13、正极11或负极12的表面将固化性树脂涂敷为期望形状并且使其固化而形成。另外,也可以通过将粘结带粘贴在分隔件13、正极11或负极12的表面来形成间隔件。在上述方法中,优选的是使用含有树脂材料的溶液或分散液的方法。其中,优选的是使用含有树脂材料和颗粒的分散液的方法。在该情况下,间隔件由含有树脂材料和颗粒的复合物形成。

[0037] 作为树脂材料,例如能够举出聚偏氟乙烯(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、聚砒、聚醚砒、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、聚酰亚胺、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、脲醛树脂、环氧树脂。

[0038] 颗粒可以是无机颗粒,也可以是有机颗粒。其中,能够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,能够举出氧化铝(Alumina、勃姆石)、氧化镁、氧化钛(titania)、氧化锆、氧化硅(silica)等作为优选的材料。作为金属氢氧化物,能够举出氢氧化铝等。作为金属氮化物,能够举出氮化硅、氮化铝、氮化硼、氮化钛等。作为金属碳化物,能够举出碳化硅、碳化硼等。作为金属硫化物,能够举出硫酸钡等。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、氧化硅、氧化钛等。

[0039] 颗粒的平均粒径并没有特别限定,例如优选为 $10\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $2.0\mu\text{m}$ 以下。平均粒径能够通过如下方法而求出:使用电子显微镜拍摄间隔件的在二次电池内的方向T上的截面,进行拍摄图像的二值化等图像处理来确定颗粒部分C,求出具有与各颗粒相同的面积的当量圆的直径的平均值。平均值例如期望根据100个以上的颗粒求出。

[0040] 在含有树脂材料和颗粒的复合物中,相对于每100质量份的树脂材料,优选按70质量份以上且100质量份以下的比例含有颗粒。由此,易于确保间隔件的足够的强度。

[0041] 间隔件的配置并未特别限定。例如,优选的是,当从方向T(分隔件13的主表面的法线方向)观察时,以引出沿着方向D1的直线SL的方式配置间隔件,该直线SL穿过间隔件的3个部位以上(优选为4个部位以上,更优选为5个部位以上)。在该情况下,在负极12不易不均匀或者枝晶状地析出锂金属。并且,负极12的局部的膨胀受到抑制,因此不易产生电极的损伤。除此以外,间隔件支承分隔件13和电极的支点较多,分隔件13和电极从间隔件比较均匀地承受应力。因此,电极的损伤被进一步抑制。另外,能够自分隔件13对析出的锂金属的整体施加更均匀的按压力。因此,锂金属的析出方向更易于被控制在负极12的表面方向。

[0042] 当从方向T观察时,在直线SL上,相邻的间隔件之间的最小距离 $d(\mu\text{m})$ 与间隔件的高度 $h(\mu\text{m})$ 的比: d/h 例如是10以上且800以下即可,也可以是40以上且400以下。通过将 d/h 比控制在上述范围,易于确保容纳锂金属所需的足够的空间。并且,能够自分隔件13对析出的锂金属的整体施加更均匀的按压力。对于相邻的间隔件之间的最小距离 d 而言,通过在任

意的10条直线SL上分别各测量一个部位,求出其平均值即可。

[0043] 间隔件例如也可以是以与方向D1交叉的方式呈条纹状配置于电极或分隔件13的表面的多个线状的凸部。例如,也可以为,在分隔件13的表面的方向D1的两端,分别各设置一个沿着分隔件13的长边方向(以下称为方向D2)的凸部,在该两端之间设置一个以上的沿着方向D2的凸部。在该情况下,能够在两端的两个部位和该两端之间的一个部位以上的部位处,以穿过间隔件的合计3个部位以上的部位的方式引出直线SL。由这样的多个线状的凸部构成的间隔件能够比较容易地形成于分隔件13或电极的表面。另外,也易于控制高度h、d/h比等参数。

[0044] 接下来,说明间隔件的配置。间隔件设于分隔件13的表面。但是,本发明的实施方式并不限于此,间隔件也可以设置于电极的表面。

[0045] 间隔件具备:分别设于分隔件13的表面的方向D1上的两端的沿着方向D2的线状的凸部;以及设于该两端之间的中央的沿着方向D2的线状的凸部。即,间隔件由相互实质上平行的合计3个线状的凸部构成。因此,沿着方向D1引出的直线SL在3个部位穿过间隔件。此外,实质上平行是指大致平行,线状的凸部彼此例如也可以以 $0^{\circ} \sim 20^{\circ}$ 或者 $0^{\circ} \sim 10^{\circ}$ 的角度交叉。

[0046] 间隔件由以沿着方向D2的方式在分隔件13的表面配置成条纹状的多个线状的凸部构成。在该情况下,能够沿着方向D1,以穿过与线状的凸部相同数量的部位的方式来引出直线SL。

[0047] 间隔件由以在分隔件13的表面均匀地分布的方式配置的多个点状的凸部构成。当沿着方向D1来引出直线SL时,根据直线SL的位置,所穿过的点状的凸部的数量不同。直线SL1穿过4个凸部,直线SL2穿过5个凸部。在这样的情况下,能以不同的形态引出的多条直线SL中的至少一条直线SL穿过的凸部数量在3个以上即可。

[0048] 间隔件是以在分隔件13的表面均匀地分布的方式配置的蜂窝形状的肋的连续体。在该情况下也是,当沿着方向D1引出直线SL时,根据直线SL的位置,所穿过的肋数量不同。直线SL1在5个部位穿过肋,直线SL2在4个部位穿过肋。

[0049] 间隔件由以在分隔件13的表面均匀地分布的方式配置的多个线段状的凸部构成。线段状的凸部以沿着方向D1交替地交叉的方式排列。在该情况下也是,当沿着方向D1引出直线时,根据直线SL的位置,所穿过的线段状的凸部的数量不同。例如,直线SL1穿过3个或4个凸部,直线SL2穿过3个凸部,直线SL3穿过两个凸部。

[0050] 构成电极体14的正极11、负极12以及分隔件13均形成为带状,成为呈漩涡状卷绕而在电极体14的径向上交替地层叠的状态。在电极体14中,各电极的长度方向成为卷绕方向,各电极的宽度方向成为轴向。将正极11与正极端子电连接的正极引线19例如与正极11的长度方向中央部连接,自电极体14的一端延伸出。将负极12与负极端子电连接的负极引线20例如与负极12的长度方向端部连接,自电极体14的另一端延伸出。

[0051] 非水电解质例如含有非水溶剂以及溶解于非水溶剂的锂离子和阴离子。非水电解质可以为液状,也可以为凝胶状。液状的非水电解质通过将锂盐溶解于非水溶剂来制备。通过将锂盐溶解于非水溶剂中,生成锂离子和阴离子。

[0052] 作为锂盐或阴离子,能够使用锂二次电池的非水电解质所使用的公知的材料。具体而言,能够举出 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,能够举出 $N(SO_2CF_3)_2^-$ 、 $N(C_mF_{2m+1}SO_2)_x(C_nF_{2n+1}SO_2)_y^-$ (m 和 n 分别独立,为0或1以上的整数, x 和 y 分别独立,为0、1或2,并且满足 $x+y=2$ 。)等。草酸盐络合物的阴离子也可以含有硼和/或磷。非水电解质可以单独地含有这些阴离子,也可以含有两种以上这些阴离子。

[0053] 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含有草酸盐络合物的阴离子,其中优选含有具有氟的草酸盐络合物阴离子。通过具有氟的草酸盐络合物阴离子与锂的相互作用,锂金属易于以细小的颗粒状均匀地析出。因此,易于抑制锂金属的局部的析出。也可以将具有氟的草酸盐络合物阴离子与其他阴离子组合。其他阴离子也可以为 PF_6^- 和/或酰亚胺类的阴离子。作为草酸盐络合物的阴离子,能够举出双草酸硼酸盐阴离子、二氟草酸硼酸盐阴离子($BF_2(C_2O_4)^-$)、 $PF_4(C_2O_4)^-$ 、 $PF_2(C_2O_4)_2^-$ 等,优选为至少使用二氟草酸硼酸盐阴离子。

[0054] 作为非水溶剂,例如能举出酯、醚、腈、酰胺、或它们的卤素取代物。非水电解质可以单独含有这些非水溶剂,也可以含有两种以上这些非水溶剂。作为卤素取代物,能够举出氟化物等。

[0055] 作为酯,例如能够举出碳酸酯、羧酸酯等。作为环状碳酸酯,能够举出碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、氟代碳酸亚乙酯(FEC)等。作为链状碳酸酯,能够举出碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯等。作为环状羧酸酯,能够举出 γ -丁内酯、 γ -戊内酯等。作为链状羧酸酯,能够举出乙酸乙酯、丙酸甲酯、氟丙酸甲酯等。

[0056] 作为醚,能够举出环状醚和链状醚。作为环状醚,能够举出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,能够举出1,2-二甲氧基乙烷、二乙醚、乙基乙基醚、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、乙二醇二甲基醚等。

[0057] 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。也可以使非水电解质中的阴离子的浓度为0.5mol/L以上且3.5mol/L以下。也可以使非水电解质中的草酸盐络合物的阴离子的浓度为0.05mol/L以上且1mol/L以下。

[0058] 约束构件30形成圆筒状,是覆盖电极体14的外周面的构件。关于约束构件30的详细情况见后述。

[0059] 蓄电装置10也可以具有芯构件,该芯构件插入于位于卷绕的电极体14的最内周部的中空部分。芯构件没有特别限定,可以是金属,其中,从强度和耐久性这一点出发优选为不锈钢。

[0060] 芯构件的形状根据电极体14的中空的形状进行选择即可。若电极体14为圆柱状,则芯构件的形状也为圆柱状较佳。芯构件的外径例如为初次充放电后的放电状态下的锂二次电池的电极体14的圆周面与芯构件会接触的大小较佳。在该情况下,从充电时到放电时始终自芯构件从内周侧对电极体14施加适当的压力,因此能够有效地抑制负极12的压曲。

[0061] 对于芯构件的形状,在圆柱状中优选为具有中空的圆筒状。圆筒状的芯构件能够适当地膨胀和收缩,能够发挥弹簧那样的作用。另外,具有中空的圆筒状的芯构件在中空具有收纳非水电解质的充分的空间,因此更不易发生液体枯竭。在芯构件的材料是杨氏模量100MPa以上的不锈钢的情况下,芯构件的材料的径向的厚度例如可以为100 μ m以上且500 μ m以下。

[0062] 在蓄电装置10中,利用外装罐15和封口体16构成收纳电极体14及非水电解质的金属制的电池壳体。在电极体14的上下分别设有绝缘板17、18。正极引线19穿过绝缘板17的贯通孔向封口体16侧延伸,焊接于作为封口体16的底板的过滤件22的下表面。在蓄电装置10中,封口体16的与过滤件22电连接的罩26成为正极端子。另一方面,负极引线20向外装罐15的底部侧延伸,焊接于外装罐15的底部内表面。在蓄电装置10中,外装罐15成为负极端子。

[0063] 外装罐15是有底圆筒形状的金属制容器。在外装罐15与封口体16之间设有垫片27,能够确保电池壳体内的密闭性。外装罐15具有例如从外侧对侧面部进行冲压而形成的、支承封口体16的突出部21。突出部21优选沿着外装罐15的周向形成为环状,在其上表面支承封口体16。

[0064] 封口体16具有从电极体14侧起依次层叠过滤件22、下阀芯23、绝缘构件24、上阀芯25以及罩26而成的构造。构成封口体16的各构件例如具有圆板形状或者环状,除绝缘构件24之外的各构件相互电连接。下阀芯23和上阀芯25在各自的中央部相互连接,在各自的周缘部之间夹设有绝缘构件24。

[0065] 在下阀芯23设有通气孔,因此在因异常发热而电池的内压上升时,上阀芯25向罩26鼓起而自下阀芯23分离,由此两者的电连接断开。在内压进一步上升时,上阀芯25断裂,气体从罩26的开口部排出。

[0066] “约束构件”

[0067] 使用图1和图2对约束构件30进行说明。

[0068] 如图1和图2所示,约束构件30如上述那样是覆盖卷绕型的电极体14的侧周面的构件,收纳于外装罐15。在蓄电装置10中,利用约束构件30保持并约束电极体14,利用外装罐15将电极体14及非水电解质密闭。约束构件30例如由SUS、铝等金属材料形成。约束构件30形成为圆筒状,约束构件30的径向的长度形成得比电极体14(膨胀前的状态)的径向的长度稍长。

[0069] 约束构件30构成为随着电极体14的径向的膨胀而在径向上扩展。换言之,约束构件30设为在由电极体14的径向的膨胀而产生的按压力的作用下在径向上扩展的程度的强度。更具体而言,也可以是,通过使呈筒状的约束构件30的壁的厚度小于预定值、或者在约束构件30形成孔、缺口从而使约束构件30容易变形。

[0070] 在此,在像本实施方式的蓄电装置10那样在充电时在负极12上析出锂金属并且在放电时该锂金属溶解于非水电解质中的锂二次电池中,在循环末期,由于负极12膨胀而使得空间层被挤压,难以确保锂的析出空间。另外,还有可能由于负极12膨胀而导致电极压曲或者断裂。

[0071] 另一方面,能够通过在外装罐15的中空部分插入芯构件并利用外装罐15进行覆盖从而以抑制电极体14内的电极板的膨胀的方式进行约束。但是,即使像这样牢固地约束电极体,也会由于负极12的膨胀等而导致电极体14按压外装罐15,在该按压力的反作用力的作用下,电极体14受到压迫。随着负极12的膨胀增大,压迫电极体14的力增大。此时,电极体14的空间层被挤压,在与电极体14的膨胀相伴的外装罐15的反作用力的作用下,非水电解质被从电极体14挤出,难以良好地维持蓄电装置10的容量维持率。

[0072] 但是,在本实施方式的蓄电装置10中,即便是在电极体14膨胀的情况下,即使蓄电装置10在循环初期以预定的力约束了电极体14,但在超过预定的循环次数(或者约束构件

30自电极体14所受到的预定的力)时会随着电极体14的径向的膨胀而使约束构件30在径向上扩展,由此非水电解质也不会被从电极体14挤出。其结果,能够良好地维持蓄电装置10的容量维持率。

[0073] 约束构件30构成为若在径向上作用有预定以上的按压力则发生断裂。由此,若因在蓄电装置10的异常时产生的气体等而在约束构件30的径向上作用有预定值以上的按压力,则约束构件30断裂,由此能够确保气体的释放通道。

[0074] 根据以上说明,约束构件30在电极体14膨胀之前与电极体14的侧周面设有间隙地配置。另外,约束构件30在电极体14膨胀的情况下与电极体14的侧周面紧密接触而保持电极体14。此外,约束构件30在电极体14进一步膨胀的情况下随着电极体14的膨胀而扩展,对电极体14进行约束。此外,在蓄电装置10的异常时,约束构件30在因产生的气体等而产生的按压力的作用下发生断裂。

[0075] 约束构件30形成为使约束构件30的长度方向(轴向)的长度比电极体14的长度方向(轴向)的长度长。

[0076] 在此,在约束构件30的长度方向的长度比电极体14的长度方向的长度短并且电极体14的一端部相对于约束构件30突出的情况下会产生如下不良情况:在电极体14膨胀时,电极体14的被约束构件30的一端部约束的部分会劣化、或者非水电解质难以蔓延到该部分等。

[0077] 但是,本实施方式的约束构件30的长度方向的长度比电极体14的长度方向的长度长,因此不会产生上述不良情况。

[0078] 约束构件30固定于外装罐15。作为约束构件30与外装罐15的固定方法,优选在约束构件30设置耳部等并通过焊接与外装罐15接合。

[0079] 在蓄电装置10中,通过设置约束构件30,从而在电极体14膨胀的情况下,利用约束构件30约束电极体14,因此不需要利用外装罐15约束电极体14。由此,能够降低外装罐15的强度。具体而言,例如能够减小外装罐15的厚度,能够降低外装罐15的材料成本。

[0080] 另外,根据蓄电装置10,通过设置约束构件30,从而即使在例如进行了电极体14的材料、形状、厚度等的设计变更等的情况下,也能够在不变更外装罐15以及封口体16的材料、形状、厚度等的前提下通过变更约束构件30的材料、形状、厚度等来进行应对。

[0081] “约束构件的变形例”

[0082] 使用图3~图5对约束构件30的变形例进行说明。

[0083] 如图3所示,约束构件31也可以由形成有多个孔部31A的冲孔金属形成并且形成为圆筒状。根据约束构件31,在电极体14膨胀的情况下,能够在约束电极体14的同时促进电极体14的侧周面的电解液的流动。

[0084] 如图4所示,约束构件32也可以形成为圆筒状并且形成有狭缝32A。根据约束构件32,在电极体14膨胀的情况下,能够在约束电极体14的同时促进电极体14的侧周面的电解液的流动。

[0085] 如图5所示,约束构件33也可以形成为圆筒状并且由网状构造形成。根据约束构件33,在电极体14膨胀的情况下,能够在约束电极体14的同时促进电极体14的侧周面的电解液的流动。

[0086] “蓄电装置(蓄电包)”

[0087] 使用图6对作为第2实施方式的蓄电装置40进行说明。

[0088] 蓄电装置40主要作为可穿戴设备的电源使用。蓄电装置40例如作为便携式电话、便携式播放器、PDA(Personal Digital Assistant)等小型电动设备的电源使用。但是,蓄电装置40的用途并不限定。

[0089] 如图6所示,蓄电装置40具备:电极体44,其具有卷绕构造;非水电解质(未图示);上述的约束构件60,其覆盖电极体44的外周;以及膜45,其作为收纳电极体44及约束构件30的外装构件。电极体44包括正极、负极以及分隔件,正极和负极构成隔着分隔件呈漩涡状卷绕。蓄电装置10是在充电时在负极上析出锂金属并且在放电时该锂金属溶解于非水电解质中的锂二次电池。

[0090] 构成电极体44的正极、负极以及分隔件均形成带状,成为呈漩涡状卷绕而在电极体44的径向上交替地层叠的状态。在电极体44中,各电极的长度方向成为卷绕方向,各电极的宽度方向成为轴向。将正极与正极端子电连接的正极引线49自电极体44的一端延伸出。将负极与负极端子电连接的负极引线50自电极体44的另一端延伸出。

[0091] 膜45收纳电极体44及约束构件60。膜45由具有可塑性的材料形成,能够使用层压膜、由铝及树脂制成的膜等。膜45包括两个大致局部圆柱状的收纳部45A、45A、设于收纳部45A、45A的周围的密封部45B、45B。在此,大致局部圆柱状是指将大致圆柱状的形状沿其轴向切断成两部分而成的形状。

[0092] 在密封部45B的与另一密封部45B相对的一侧形成有例如热熔接树脂层。在利用膜45收纳电极体44及约束构件60时,利用收纳部45A收纳电极体44及约束构件60,利用热使密封部45B的热熔接树脂熔融从而使密封部45B彼此接合。作为热熔接树脂,优选使用聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)等聚烯烃系树脂,例如使用无拉伸聚丙烯(CPP)。

[0093] 正极引线49的一端与电极体44的正极电连接,正极引线49的另一端经由密封部45B向膜45的外侧导出。另外,负极引线50的一端与电极体44的负极电连接,负极引线50的另一端经由密封部45B向膜45的外侧导出。

[0094] 约束构件60是如上述那样覆盖卷绕型的电极体44的侧周面的构件,被膜45密闭。在蓄电装置40中,利用约束构件60保持并约束电极体44,利用膜45将电极体44以及非水电解质密闭。约束构件60例如由SUS、铝等金属材料形成。约束构件60形成为圆筒状,约束构件60的径向上的长度形成得比电极体44的径向上的长度稍长。

[0095] 约束构件60构成为随着电极体44的径向上的膨胀而在径向上扩展。换言之,约束构件60设为在由电极体44的径向上的膨胀而产生的按压的作用下在径向上扩展的程度的强度。

[0096] 约束构件60构成为若在径向上作用有预定以上的按压力则发生断裂。约束构件60形成为使约束构件60的长度方向(轴向)的长度比电极体14的长度方向(轴向)的长度长。约束构件60固定于膜45。作为约束构件60与膜45的固定方法,优选通过热熔接或者粘接剂进行固定。另外,优选在约束构件60设置作为与膜45的固定部分的耳部等。

[0097] 约束构件60的作用及效果与上述第1实施方式的约束构件30相同,因此省略说明。另外,对于约束构件60的变形例也是,与上述第1实施方式的约束构件30相同,因此省略说明。

[0098] “性能评价试验”

[0099] 以下,基于样品更具体地说明本发明的锂二次电池。不过,本发明并不限定于以下

的实施例。

[0100] (样品1)

[0101] (1) 正极的制作

[0102] 将含有Li、Ni、Co以及Al (Li相对于Ni、Co以及Al的合计的摩尔比是1.0) 并且具有层状构造的岩盐型的含锂过渡金属氧化物 (NCA: 正极的活性物质)、乙炔黑 (AB: 导电材料)、聚偏氟乙烯 (PVdF: 粘结材料) 以NCA:AB:PVdF=95:2.5:2.5的质量比混合, 进而适量地添加N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 并进行搅拌, 从而制备合剂浆料。将得到的合剂浆料涂覆于带状的Al箔 (正极的芯体) 的两面后, 进行干燥, 使用辊对正极合剂层的涂膜进行压延。最后, 将得到的正极的芯体和正极的合剂层的层叠体按预定的电极尺寸切断, 获得在芯体的两面具具备正极合剂层正极。在正极安装由铝形成的正极引线。

[0103] (2) 间隔件的形成

[0104] 将作为树脂材料的聚偏氟乙烯 (PVdF) 10质量份、作为无机颗粒的氧化铝 (以10/1的质量比含有平均粒径 $1\mu\text{m}$ 的氧化铝和平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 的氧化铝) 90质量份、分散介质N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 混合, 从而制备间隔件墨。另外, 准备厚度 $20\mu\text{m}$ 的聚乙烯制的分隔件 (微多孔膜)。

[0105] 在分隔件的两个表面的方向D1上的两端和该两端间的中央分别沿着方向D2涂覆间隔件墨, 然后, 进行热风干燥, 设置合计3条相互平行的线状的凸部即间隔件。间隔件墨使用分配器进行涂覆。间隔件的凸部的宽度为1mm, 高度 t 为 $30\mu\text{m}$ 。

[0106] 在方向D1上, 相邻的凸部间的最小距离 d 为9mm, 第1区域的面积相对于第1区域与第2区域的合计面积的比例约为14%。

[0107] (3) 负极的制作

[0108] 准备带状的电解铜箔 (厚度 $15\mu\text{m}$) 作为负极的芯体。

[0109] (4) 非水电解质的制备

[0110] 将碳酸亚乙酯 (EC) 和碳酸二甲酯 (DMC) 以EC:DMC=30:70的容积比混合, 在得到的混合溶剂中分别以1摩尔/L的浓度溶解 LiPF_6 、以0.1摩尔/L的浓度溶解 $\text{LiBF}_4 (\text{C}_2\text{O}_4)$, 从而制备液体的非水电解质。

[0111] (5) 电池的组装

[0112] 在非活性气体气氛中, 将正极和负极的芯体隔着上述分隔件呈漩涡状卷绕, 来制作电极体。电极体所含的锂全部来自正极, 因此正极及负极所具有的锂的合计量 m_{Li} 与正极所具有的金属M (在此为Ni、Co以及Al) 的量 m_{M} 的摩尔比: $m_{\text{Li}}/m_{\text{M}}$ 为1.0。

[0113] 电极体具有直径3.2mm的中空部分, 外径为9.2mm。将该电极体收纳于壁的厚度为0.1mm、内径为9.4mm且由SUS304构成的约束构件内。接着, 向电极体的中空插入不锈钢 (杨氏模量97GPa的SUS) 制的圆筒状的芯构件。芯构件的材料厚度为0.1mm, 外径为3.0mm。进而, 在约束构件的外周面借助粘接材料安装变形测量仪 (日本协和电业公司制), 以用于检测约束构件的位移。将安装有该约束构件和芯构件的电极体以正极引线、负极引线以及变形测量仪的检测线暴露于外部的状态收纳于由一对PP层夹着铝而成的膜构成的外装构件, 注入非水电解质, 将膜的边缘部密封, 从而完成蓄电装置的样品1。

[0114] (样品2)

[0115] 准备除了约束构件的壁的厚度为0.2mm以外与样品1的结构相同的样品2。

[0116] (样品3)

[0117] 准备除了未使用约束构件以外与样品1的结构相同的样品3。

[0118] (试验条件)

[0119] 对得到的样品1~3进行充放电试验并进行评价。在充放电试验中,在25℃的恒温槽内,在以下的条件下分别进行5个电池的充电后,暂停20分钟,在以下的条件下进行放电,重复300次这样的循环。将第预定次循环的放电容量相对于第一次循环的放电容量的比例作为容量维持率(%)而求出。将结果表示于表1中。另外,对于使用了约束构件的样品1、2,一并示出预定循环后的变形量。

[0120] (充电)

[0121] 以电极的每单位面积(平方厘米)为10mA的电流进行恒定电流充电,直到电池电压达到4.1V,然后,以4.1V的电压进行恒定电压充电,直到电极的每单位面积的电流值达到1mA。

[0122] (放电)

[0123] 以电极的每单位面积为10mA的电流进行恒定电流放电,直到电池电压达到3.0V。

[0124] [表1]

	0cyc		300cyc	
	容量维持率 [%]	约束构件的变形 @SOC100% [μST]	容量维持率 [%]	约束构件的变形 @SOC100% [μST]
样品1	100	249	76.7	1305
样品2	100	343	63.2	918
样品3	100	-	0% (电极断裂)	-

[0126] 根据表1可知,与未使用约束构件的样品3相比,使用了约束构件的样品1、2能够抑制300次循环后的容量维持率大幅降低的情况。另外,根据约束构件的变形量变化还可知,样品1、2的约束构件与电极体的膨胀相应地变形。另外,对样品1、2进行比较可知,对于与样品2相比约束构件的壁的厚度较薄的样品1,与样品2相比约束构件的变形量较大,容量维持率较高。另外,未使用约束构件的样品3对于电极体的外周没有任何约束,因此,在重复循环的中途,电极体显著地膨胀,电极发生断裂。根据该试验结果可知,通过使用在受到预定以上的力时能够与电极体的膨胀相应地变形的约束构件,能够提高蓄电装置的可靠性。

[0127] 另外,本发明并不限于上述实施方式及其变形例,能够在本申请的权利要求书所记载的事项的范围内进行各种变更、改进,这是不言而喻的。

[0128] 附图标记说明

[0129] 10、蓄电装置;11、正极;12、负极;13、分隔件;14、电极体;15、外装罐(外装构件);16、封口体;17、绝缘板;18、绝缘板;19、正极引线;20、负极引线;21、突出部;22、过滤件;23、下阀芯;24、绝缘构件;25、上阀芯;26、罩;27、垫片;30、约束构件;31、约束构件;31A、孔部;32、约束构件;32A、狭缝;33、约束构件;40、蓄电装置;44、电极体;45、膜(外装构件);45A、收

纳部;45B、密封部;49、正极引线;50、负极引线;60、约束构件。

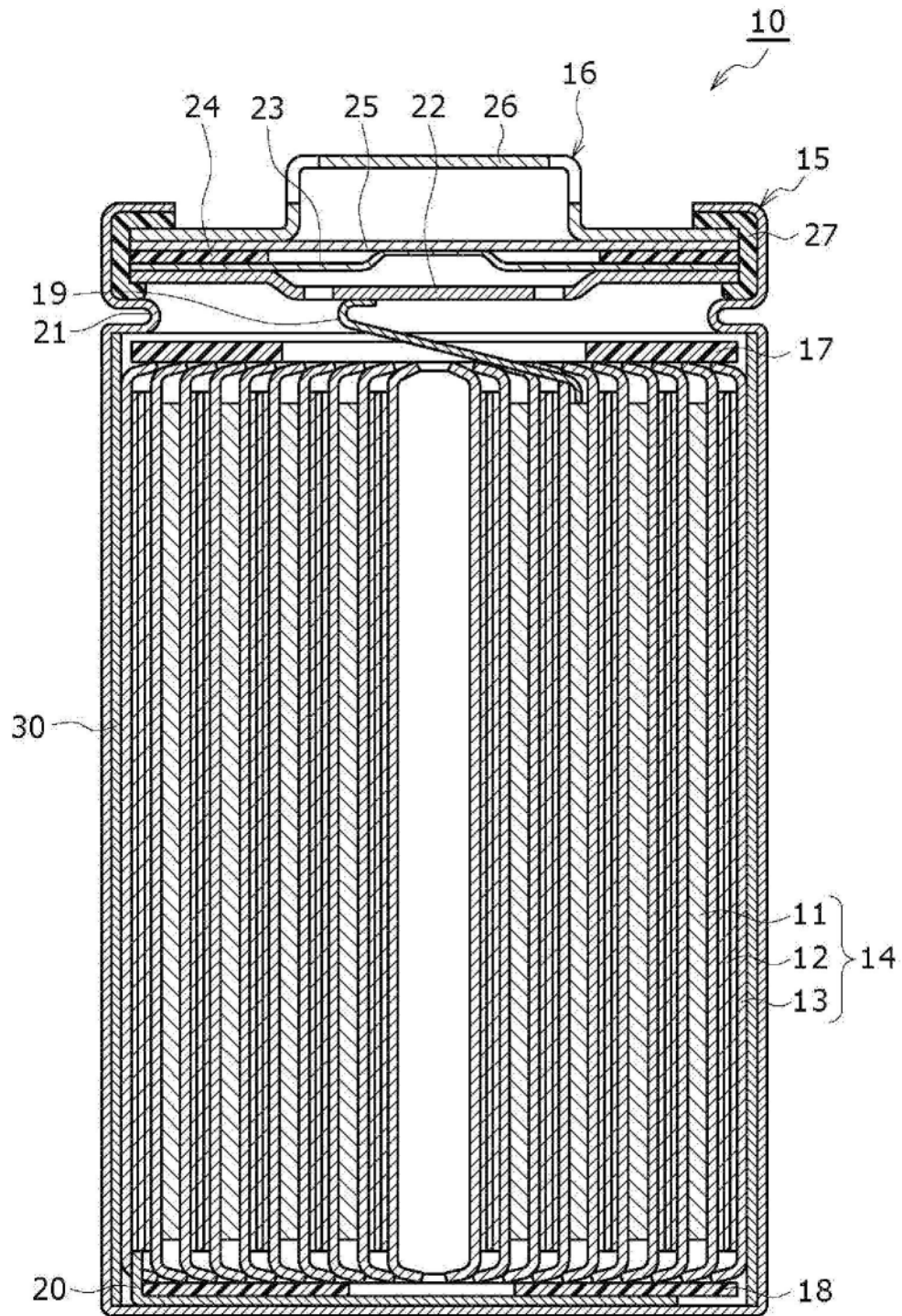


图1

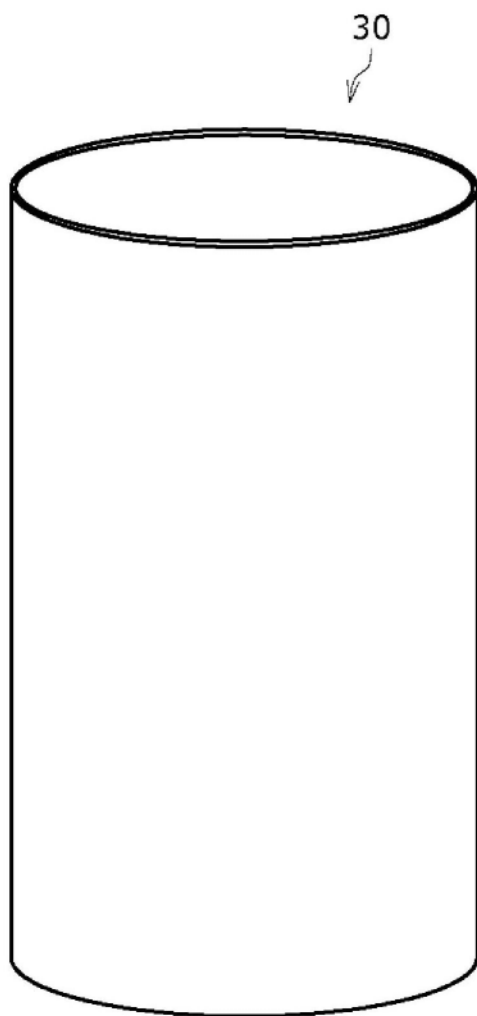


图2

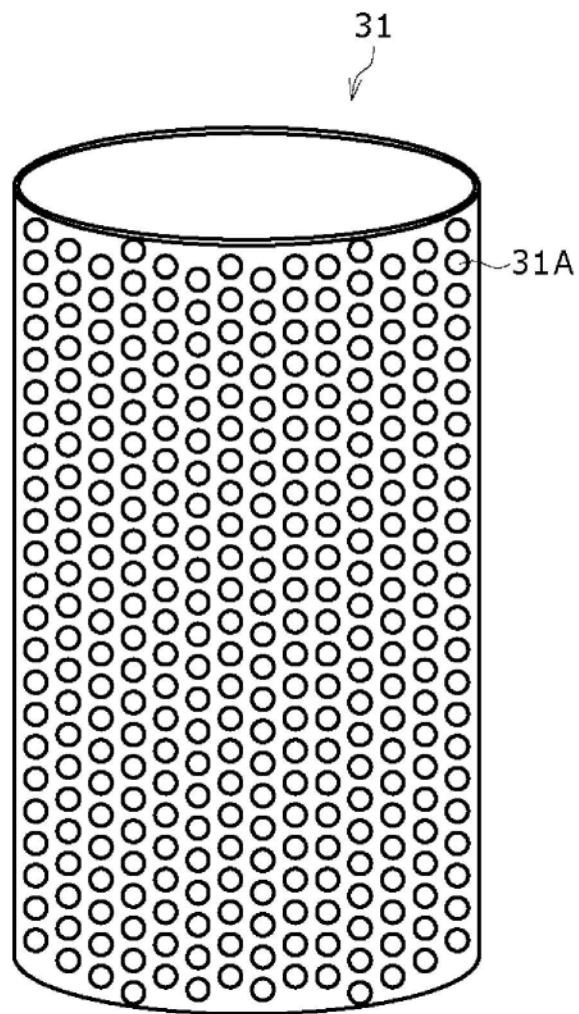


图3

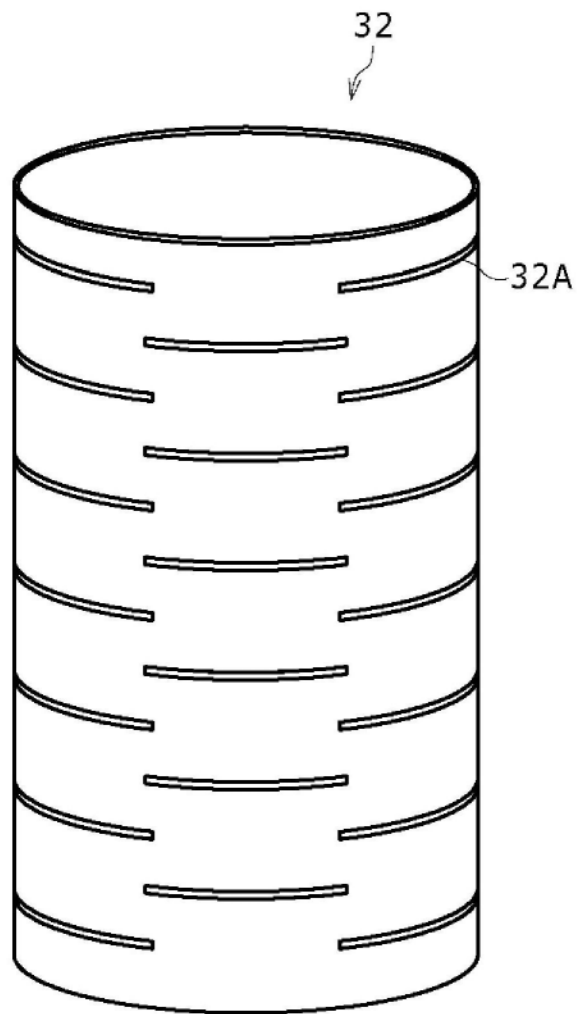


图4

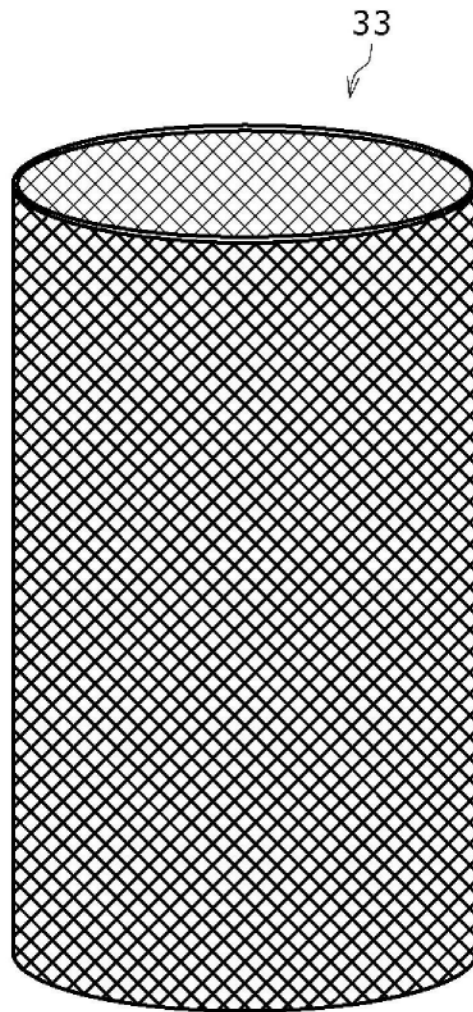


图5

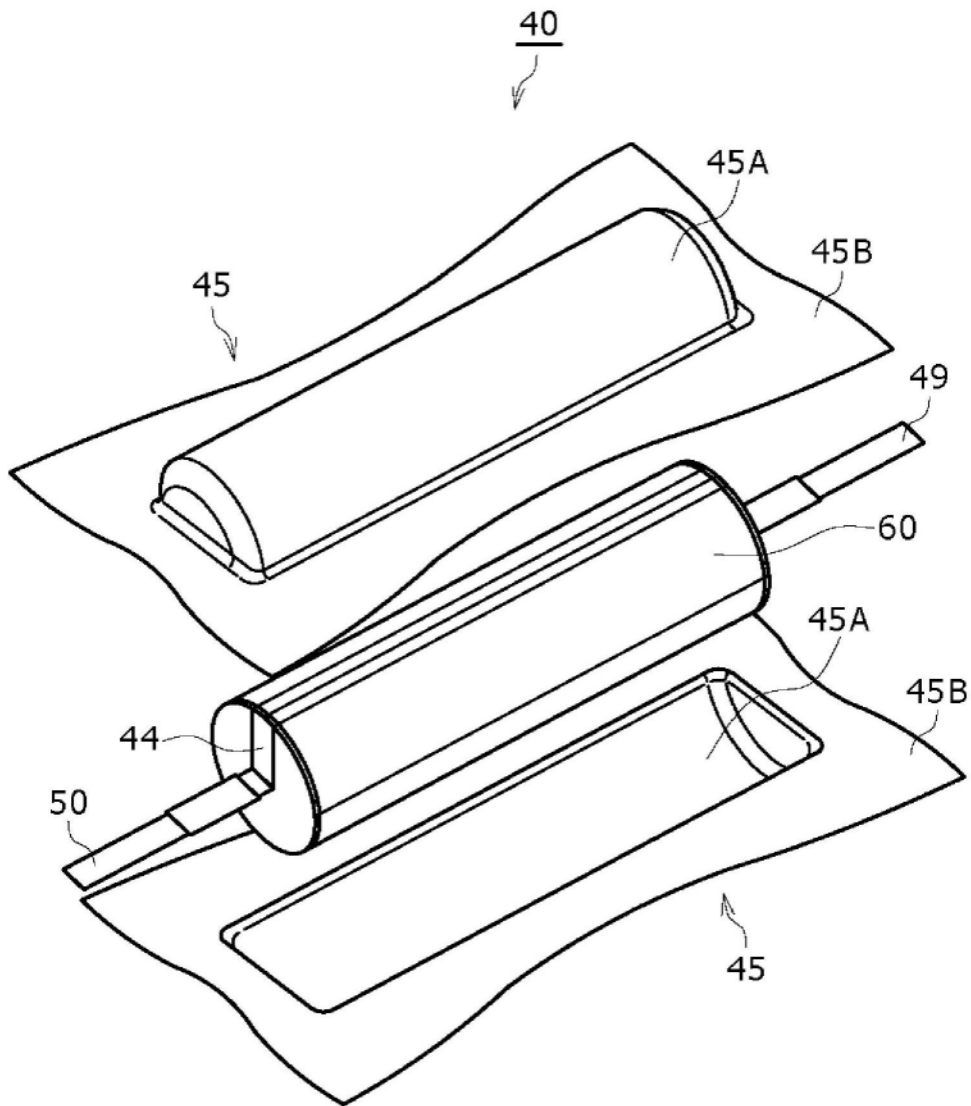


图6