



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117597800 A

(43) 申请公布日 2024. 02. 23

(21) 申请号 202280045240.6

(22) 申请日 2022.06.20

(30) 优先权数据

2021-109587 2021.06.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.12.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/024522 2022.06.20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/276756 JA 2023.01.05

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本大阪府

(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 4/66 (2006.01)

H01M 50/489 (2006.01)

H01M 10/0569 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

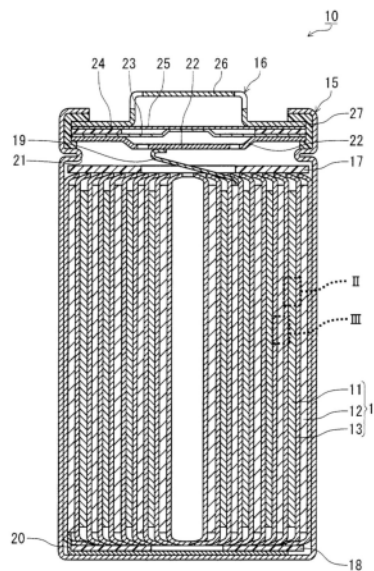
权利要求书1页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

锂二次电池

(57) 摘要

公开的锂二次电池(10)具备:正极(11),其包含能吸储和释放锂离子的正极活性物质;负极(12),其具备负极集电体;分隔件(13),其配置于正极(11)与负极(12)之间;和,非水电解质,其具有锂离子传导性。负极中,在充电时锂金属析出,在放电时该锂金属溶解。负极集电体中的氧含量为50ppm以下,负极集电体具有300MPa以下的断裂强度和4%以上的断裂伸长率。



1. 一种锂二次电池,其具备:  
正极,其包含能吸储和释放锂离子的正极活性物质;  
负极,其具备负极集电体;  
分隔件,其配置于所述正极与所述负极之间;和,  
非水电解质,其具有锂离子传导性,  
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,  
所述负极集电体中的氧含量为50ppm以下,  
所述负极集电体具有300MPa以下的断裂强度和4%以上的断裂伸长率。
2. 根据权利要求1所述的锂二次电池,其中,所述非水电解质包含:非水溶剂、和溶解于所述非水溶剂中的锂盐,  
所述非水溶剂包含80质量%以上的醚化合物。
3. 根据权利要求1或2所述的锂二次电池,其中,所述分隔件的厚度Y相对于所述负极集电体的厚度X之比: $Y/X$ 为2.5以上。

## 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] 非水电解质二次电池被用于个人电脑和智能手机等的ICT用途、车载用途、以及蓄电用途等用途。这种用途中,对非水电解质二次电池要求进一步的高容量化。作为高容量的非水电解质二次电池,已知有锂离子电池。锂离子电池的高容量化例如可以通过并用石墨与硅化合物等合金活性物质作为负极活性物质而实现。然而,锂离子电池的高容量化逐渐达到限度。

[0003] 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。锂二次电池中,充电时锂金属在负极析出,该锂金属在放电时溶解于非水电解质中。

[0004] 专利文献1中提出了一种非水电解质二次电池,其具备:正极,其具有由含锂的过渡金属氧化物形成的正极活性物质;负极,其具有负极集电体、且在充电时锂金属在负极集电体上析出;分隔件,其配置于正极和负极之间;和,非水电解质,其中,正极和负极所具有的锂的总量相对于正极中所含的过渡金属量的摩尔比为1.1以下,在放电状态下,在负极与分隔件之间具有空间层,且正极的每单位面积的正极容量 $\alpha$  (mAh/cm<sup>2</sup>)与空间层的厚度的平均值X ( $\mu\text{m}$ )满足 $0.05 \leq \alpha/X \leq 0.2$ 。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2019/087709号小册子

### 发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 在充放电时负极集电体中产生断裂,循环特性降低。

[0010] 用于解决问题的方案

[0011] 本公开的一侧面涉及一种锂二次电池,其具备:正极,其包含能吸储和释放锂离子的正极活性物质;负极,其具备负极集电体;分隔件,其配置于前述正极与前述负极之间;和,非水电解质,其具有锂离子传导性,前述负极中,在充电时锂金属析出,在放电时前述锂金属溶解,前述负极集电体中的氧含量为50ppm以下,前述负极集电体具有300MPa以下的断裂强度和4%以上的断裂伸长率。

[0012] 发明的效果

[0013] 根据本公开,可以抑制锂二次电池的循环特性的降低。

[0014] 将本发明的新型的特征记载于所附的权利要求书,但本发明中关于构成和内容这两者,应与本发明的其他目的和特征一起根据参照附图的以下的详细的说明进一步充分理解。

## 附图说明

[0015] 图1为示意性示出本公开的一实施方式的锂二次电池的纵剖视图。

[0016] 图2为图1中的区域II的放大剖视图。

[0017] 图3为图1中的区域III的放大剖视图。

## 具体实施方式

[0018] 本公开的实施方式涉及一种将锂金属作为负极活性物质使用的锂二次电池(锂金属二次电池)。即,本公开的实施方式的锂二次电池具备:正极,其包含能吸储和释放锂离子的正极活性物质;负极,其具备负极集电体;分隔件,其配置于正极与负极之间;和,非水电解质,其具有锂离子传导性。负极中,在充电时锂金属析出,在放电时该锂金属溶解。

[0019] 锂二次电池中,额定容量的例如70%以上根据锂金属的析出和溶解而体现。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(在另一观点上为电流)的70~100%(例如80~100%、90~100%)基于锂金属的析出和溶解。即,本公开的锂二次电池的负极的充电时和放电时的负极不同于电子的移动主要基于负极活性物质(石墨等)的锂离子的吸储和释放的负极。例如本公开的锂二次电池的负极也可以不含吸储和释放锂离子的负极活性物质(石墨等)。

[0020] 充电时使锂金属在负极中析出的电池中,充满电时的负极的开路电压(OCV:Open Circuit Voltage)相对于锂金属(锂的溶解析出电位)例如为70mV以下。充满电时是指,将电池的额定容量设为C时,例如将电池充电直至成为 $0.98 \times C$ 以上的充电状态(SOC:State of Charge)的状态。充满电时的负极的开路电压(OCV)可以如下测定:将充满电状态的电池在氩气气氛下分解取出负极,将锂金属作为对电极,组装电池单元,从而测定即可。电池单元的非水电解质可以与分解后的电池中的非水电解质为相同的组成。

[0021] 锂二次电池在充电时锂金属在负极析出,因此,负极的膨胀量容易变大。此处,“负极的膨胀”是指,负极的体积与析出后的锂金属的体积的总计的体积增加。特别是,锂金属以枝晶状析出的情况下,膨胀量进一步变大。由此,负极中容易产生应力。

[0022] 本发明人等对充放电时的负极集电体的断裂发生的因素进行了深入研究。其结果,得到了如下见解作为新的见解:伴有充放电的重复而负极集电体脆化,与负极中产生的应力一起,负极集电体的脆化为负极集电体的断裂发生的因素。根据负极集电体的断裂部分的SEM观察,得到了以下新的见解。在负极集电体的断裂部分,基本未见负极集电体伸长而断裂时的晶粒的延性方向的变形、负极集电体的锥形变形,断裂部分呈现脆性断裂。在负极集电体表面沿晶体晶界可见大量的晶界断裂。认为,基于晶界断裂而产生脆性断裂。

[0023] 进而,暗示了负极中产生的某种物质对负极集电体的脆化(晶界断裂)有影响。因此,本发明人等着眼于负极集电体(例如铜箔)中的氧量而进行了深入研究,结果新发现了:氧量小的情况下,可以抑制负极集电体的脆化。

[0024] 本公开的锂二次电池中,(i)负极集电体中的氧含量为50ppm以下,(ii)负极集电体具有300MPa以下的断裂强度(拉伸强度),(iii)负极集电体具有4%以上的断裂伸长率。满足上述(i)的情况下,负极集电体的脆化被抑制。满足上述(i)(ii)、(iii)的情况下,负极集电体具有适度的强度和柔软性,得到对在负极中产生的应力的耐性优异的负极集电体。

其结果,充放电时的负极集电体的断裂发生和伴随其的循环特性的降低被抑制。

[0025] 假定负极集电体中的氧含量大于50ppm的情况下,有负极集电体脆化的倾向。假定负极集电体的断裂强度大于300MPa的情况下,正极弯曲的倾向提高,其结果,刺穿分隔件,有时产生短路。假定负极集电体的断裂伸长率低于4%的情况下,不耐受由于枝晶的膨化而产生的应力,负极集电体由于韧性断裂而有时断裂。

[0026] 需要说的是,本公开的锂二次电池中,上述“负极集电体中的氧含量”是指,除覆盖负极集电体的表面的氧化覆膜之外的母材中的氧含量。需要说的是,负极集电体为压延箔的情况下,上述“断裂强度”和“断裂伸长率”分别是指,压延方向上的断裂强度和断裂伸长率。

[0027] 负极集电体中的氧含量为50ppm以下,可以为30ppm以下,可以为15ppm以下。需要说的是,负极集电体中的氧含量(ppm)是用质量比表示时的含量。

[0028] 负极集电体的断裂强度为300MPa以下,可以为250MPa以下,可以为200MPa以下。从改善对于电池制造的可靠性的观点出发,负极集电体的断裂强度可以为50MPa以上。负极集电体的断裂强度低于50MPa的情况下,辊输送中容易被切断,操作显著降低。关于该断裂强度的范围,可以为任意组合了上述上限与下限的范围。

[0029] 负极集电体的断裂伸长率为4%以上,可以为5%以上,可以为10%以上。从改善对于电池制造的可靠性的观点出发,负极集电体的断裂伸长率可以为50%以下。负极集电体的断裂伸长率超过50%的情况下,辊输送中容易变形,操作显著降低。关于该断裂伸长率的范围,可以为任意组合了上述上限与下限的范围。

[0030] 负极集电体中的氧含量可以根据以下的方法求出。

[0031] 分解初始的电池,取出负极集电体,得到试样。试样可以为电池的制作过程中使用的负极集电体。用硝酸(1+1)清洗试样10秒,将试样表面的氧化覆膜去除。重复进行上述清洗直至试样减少10质量%以上。接着,依次用蒸馏水、醇和丙酮进行试样的清洗。接着,对于试样,进行基于热风的干燥,立即进行基于非活性气体溶解-红外线吸收法的分析,求出试样中的氧含量。分析装置中可以使用氧氮同时分析装置(LECO公司制、TC-336)。

[0032] 负极集电体的断裂强度(拉伸强度)和断裂伸长率依据JIS Z 2241(金属材料拉伸试验方法)而求出。但由于负极集电体为低强度且薄的箔,因此,断裂伸长率的测定需要熟练的技术,该测定期望在有实效的机构中进行。

[0033] 从改善循环特性的观点出发,分隔件的厚度Y相对于负极集电体的厚度X之比:Y/X可以为2.5以上,可以为3以上,可以为4以上。从电池容量的观点出发,Y/X例如为5以下。关于Y/X的范围,可以为任意组合了上述上限与下限的范围。

[0034] 需要说的是,分隔件的厚度Y是指,电极组构成前(将电极组收纳于电池外壳内前)的分隔件的厚度。分隔件使多个薄膜(薄膜)状的材料重叠而构成的情况下,Y记作该多个材料的厚度的总计值。另外,分隔件根据部位而具有不同厚度的情况下,Y记作该厚度的最大值。分隔件具有厚度不同的多个区域的情况下,分隔件具有厚度Y(最大值)的区域例如具有分隔件与负极对置的总面积的20%~80%的面积。负极集电体的厚度X例如为5 $\mu\text{m}$ 以上且30 $\mu\text{m}$ 以下。

[0035] 对于满足上述(i)~(iii)的负极集电体,Y/X满足2.5以上的情况下,循环特性大幅改善。Y/X满足2.5以上的情况下(分隔件具有负极集电体的厚度的2.5倍以上的厚度的情

况下),由于该分隔件而充电时的负极的膨胀(枝晶的膨化)得到缓冲,负极(负极集电体)中产生的应力得到缓和。负极集电体满足上述(i)~(iii)时的负极集电体的脆化抑制和对负极中产生的应力的耐性改善的作用、与Y/X为2.5以上时的负极(负极集电体)中产生的应力的缓和作用协同,显著得到循环特性的改善效果。负极集电体不满足上述(i)~(iii)的情况下,负极集电体的断裂发生的影响变大,不易发挥Y/X为2.5以上时的负极中产生的应力的缓和所带来的效果。

[0036] 需要说的是,负极集电体的厚度X如下求出:用扫描型电子显微镜(SEM),测定负极集电体的任意10个点的厚度,算出它们的平均值,从而求出。分隔件的厚度Y也同样地求出。分隔件具有厚度不同的多个区域的情况下,在厚度最大的区域中测定任意10个点的厚度,算出它们的平均值即可。

[0037] (负极)

[0038] 负极具备负极集电体。锂二次电池中,在充电时锂金属在负极的表面析出。更具体而言,非水电解质中所含的锂离子由于充电而在负极集电体上接受电子成为锂金属,在负极集电体的表面析出。在负极集电体的表面析出的锂金属由于放电而作为锂离子溶解在非水电解质中。需要说明的是,非水电解质中所含的锂离子可以源自非水电解质中添加的锂盐,也可以为由于充电而由正极活性物质供给者,还可以为它们两者。

[0039] 负极集电体通常为包含金属(或合金)材料的箔(片)。从具有高导电性、容易确保高容量和高充放电效率、且容易得到上述负极集电体的观点出发,负极集电体中可以使用压延铜箔,压延铜箔中也可以使用在非活性气氛中实施了热处理而成者。通过热处理,可以调整断裂强度、断裂伸长率、和晶体粒径。通常,呈现如下倾向:通过热处理产生重结晶,晶体粒径粗大化,强度降低,断裂伸长率改善。压延铜箔也可以包含微量的铜以外的成分(例如Ni、Cr、Fe、Zn、Sn、Ag、Pb、Bi、Cd、Hg、O、P、S、Se、Te、H等)。压延铜箔中的Cu的含量可以为99.9质量%以上,可以为99.96质量%以上。作为压延铜箔的材料,例如可以举出无氧铜(JIS H 3100、合金编号C1020)。

[0040] 从补充正极的不可逆容量大小的观点出发,在初次充电前,可以将锂金属片预先配置在负极集电体的表面。锂金属片例如如下形成:在负极集电体的表面粘贴锂金属,进行电析或蒸镀,从而形成。另外,可以在负极集电体的表面形成负极复合材料层。该情况下,负极合剂层较薄地形成至充电时锂金属能在负极上析出的程度。负极复合材料层通过将包含石墨等负极活性物质的负极复合材料浆料涂布于负极集电体的表面而形成。锂金属片(或负极复合材料层)的厚度没有特别限定,例如为3~300 $\mu\text{m}$ 。锂金属片(负极复合材料层)可以形成于负极集电体的一个表面,也可以形成于负极集电体的两面。

[0041] 负极集电体的表面可以为平滑。由此,充电时,源自正极的锂金属变得容易在负极集电体上均等地析出。平滑是指,负极集电体的最大高度粗糙度Rz为20 $\mu\text{m}$ 以下。负极集电体的最大高度粗糙度Rz可以为10 $\mu\text{m}$ 以下。最大高度粗糙度Rz依据JIS B 0601:2013测定。

[0042] (正极)

[0043] 正极例如具备正极集电体、和负载于正极集电体的正极复合材料层。正极复合材料层例如包含正极活性物质、导电材料和粘结材料。正极复合材料层可以仅形成于正极集电体的单面,也可以形成于两面。正极例如如下得到:在正极集电体的两面涂布包含正极活性物质、导电材料和粘结材料的正极复合材料浆料,使涂膜干燥后进行压延,从而可以得

到。

[0044] 正极活性物质为吸储和释放锂离子的材料。作为正极活性物质,例如可以举出含锂的过渡金属氧化物、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,在制造成本廉价、平均放电电压高的方面,优选含锂的过渡金属氧化物。

[0045] 作为含锂的过渡金属氧化物中所含的过渡金属元素,可以举出Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、W等。含锂的过渡金属氧化物可以包含一种过渡金属元素,也可以包含两种以上的过渡金属元素。过渡金属元素可以为Co、Ni和/或Mn。含锂的过渡金属氧化物根据需要可以包含1种以上的典型元素。作为典型元素,可以举出Mg、Al、Ca、Zn、Ga、Ge、Sn、Sb、Pb、Bi等。典型元素可以为Al等。

[0046] 导电材料例如为碳材料。作为碳材料,可以举出炭黑、乙炔黑、科琴黑、碳纳米管、和石墨等。

[0047] 作为粘结材料,例如可以举出氟树脂、聚丙烯腈、聚酰亚胺树脂、丙烯酸类树脂、聚烯烃树脂、橡胶状聚合物等。作为氟树脂,可以举出聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯等。

[0048] 正极集电体中使用箔、薄膜等。可以在正极集电体的表面涂布碳材料。作为正极集电体的材质,例如可以举出包含Al、Ti、Fe等的金属材料。金属材料可以为Al、Al合金、Ti、Ti合金、Fe合金等。Fe合金可以为不锈钢(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。

[0049] (分隔件)

[0050] 分隔件中使用具有离子透过性和绝缘性的多孔片。作为多孔片,例如可以举出具有微多孔的薄膜、机织布、无纺布等。分隔件的材质没有特别限定,可以为高分子材料。作为高分子材料,可以举出烯烃树脂、聚酰胺树脂、纤维素等。作为烯烃树脂,可以举出聚乙烯、聚丙烯和乙烯与丙烯的共聚物等。分隔件根据需要可以包含添加剂。作为添加剂,可以举出无机填料等。分隔件可以由形态和/或组成不同的多个层构成。

[0051] (非水电解质)

[0052] 具有锂离子传导性的非水电解质例如包含:非水溶剂、和溶解于非水溶剂的锂盐。非水电解质可以为液态,可以为凝胶状。液态的非水电解质通过使锂盐溶解于非水溶剂而制备。锂盐通过溶解于非水溶剂中,从而生成锂离子和阴离子。

[0053] 凝胶状的非水电解质包含锂盐和基质聚合物、或者包含锂盐、非水溶剂和基质聚合物。作为基质聚合物,例如使用吸收非水溶剂并凝胶化的聚合物材料。作为聚合物材料,可以举出氟树脂、丙烯酸类树脂、聚醚树脂等。

[0054] 作为锂盐或阴离子,可以使用锂二次电池的非水电解质中利用的公知的物质。具体而言,可以举出 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ 、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,可以举出 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)_x(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_y^-$  (m和n各自独立地为0或1以上的整数,x和y各自独立地为0、1或2,满足 $x+y=2$ 。)等。草酸盐络合物的阴离子可以含有硼和/或磷。作为草酸盐络合物的阴离子,可以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。非水电解质可以单独包含这些阴离子,也可以包含2种以上。

[0055] 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,锂金属容易以细的颗粒状均匀地

析出。因此,变得容易抑制锂金属的局部析出。也可以组合草酸盐络合物的阴离子与其他阴离子。其他阴离子可以为 $\text{PF}_6^-$ 和/或酰亚胺类的阴离子。

[0056] 作为非水溶剂,可以举出酯化合物、醚化合物、腈化合物、酰胺化合物等。这些化合物包含卤素置换体等。作为卤素置换体,可以举出氟化物等。非水电解质可以单独包含这些非水溶剂,也可以包含2种以上。

[0057] 其中,从抑制负极集电体的脆化的观点出发,非水溶剂可以包含醚化合物作为主成分。需要说的是,此处所谓主成分是指,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可以为95质量%以下,也可以为100质量%以下。对于非水溶剂中的醚化合物的含量的范围,可以为任意组合了上述上限与下限的范围。

[0058] 推测醚化合物的稳定性(特别是耐还原性)优异,负极集电体表面上的分解物的生成被抑制,对负极集电体的影响小。对于满足上述(i)~(iii)的负极集电体,使用以醚化合物为主成分的非水电解质的情况下,显著得到基于负极集电体的脆化抑制的循环特性的改善效果。负极集电体不满足上述(i)~(iii)的情况下,负极集电体的断裂发生的影响变大,不易发挥基于醚化合物的效果。

[0059] 作为醚化合物,可以举出环状醚和链状醚。作为环状醚,可以举出1,3-二氧戊环、4-甲基-1,3-二氧戊环、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃等。作为链状醚,可以举出1,2-二甲氧基乙烷、二乙醚、乙基乙烯醚、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。从抑制负极集电体的脆化的观点出发,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。

[0060] 作为酯化合物,例如可以举出碳酸酯、羧酸酯等。作为环状碳酸酯,可以举出碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等。作为链状碳酸酯,可以举出碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯等。作为环状羧酸酯,可以举出 $\gamma$ -丁内酯、 $\gamma$ -戊内酯等。作为链状羧酸酯,可以举出乙酸乙酯、丙酸甲酯、氟代丙酸甲酯等。

[0061] 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。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,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。

[0062] 非水电解质可以包含添加剂。添加剂可以在负极上形成覆膜。源自添加剂的覆膜通过形成于负极上,从而变得容易抑制枝晶的生成。作为这种添加剂,例如可以举出碳酸亚乙烯酯、氟代碳酸亚乙酯(FEC)、碳酸乙烯基乙酯(VEC)等。

[0063] (锂二次电池)

[0064] 以下,将具备卷绕型的电极组的圆筒形电池作为例子,边参照附图边说明本公开的锂二次电池的构成。但本公开不限于以下的构成。

[0065] 图1为示意性示出本公开的实施方式的锂二次电池的一例的纵剖视图。图2为放大了图1的区域II所围成的部分(包含正极的一部分)的图。图3为放大了图1的区域III所围成的部分(包含负极的一部分)的图。需要说的是,各图是示意性示出的,各构成构件的尺寸(例如厚度)的比率等有时不同于实际。

[0066] 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式的电极组14

和未作图示的非水电解质。电极组14通过使分隔件13夹设于正极11与负极12之间并将带状的正极11与带状的负极12卷绕从而构成。

[0067] 负极12由负极集电体构成。负极12(负极集电体)具有厚度X,与具有厚度Y的分隔件13对置。需要说的是,图3中的厚度Y是指将电极组14收纳于外壳主体15前的分隔件13的厚度。

[0068] 需要说的是,本实施方式中,负极12仅由负极集电体构成,但可以在初次充电前在负极集电体的表面预先配置锂金属片而构成负极,也可以使负极复合材料层负载于负极集电体的表面而构成负极。

[0069] 负极12借助负极引线20与兼具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。

[0070] 正极11具备正极集电体30和正极复合材料层31,借助正极引线19,与兼具正极端子的盖子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伸出的正极引线19通过形成于绝缘板17的未作图示的贯通孔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。

[0071] 电池外壳由有底圆筒形的金属制容器的外壳主体15、和封口外壳主体15的开口部的封口体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。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。

[0072] 外壳主体15例如具有从外侧部分地加压外壳主体15的侧壁而形成的台阶部21。台阶部21可以在外壳主体15的侧壁沿外壳主体15的圆周方向以环状形成。该情况下,由台阶部21的开口部侧的表面支撑封口体16。

[0073] 封口体16具备局部开口的金属板22、下阀体23、绝缘构件24、上阀体25和盖子26。封口体16中,以该顺序层叠有这些构件。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的上述各构件例如为圆板形状或环形状。下阀体23与上阀体25在各自中央部彼此连接,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与下阀体23在各自的周缘部彼此连接。上阀体25与盖子26在各自的周缘部彼此连接。亦即,除绝缘构件24之外的各构件彼此电连接。

[0074] 下阀体23中,形成有未做图示的通气孔。因此,由于异常放热等而电池外壳的内压上升时,上阀体25向盖子26侧膨胀,从下阀体23远离。由此,下阀体23与上阀体25的电连接被阻断。内压进一步上升时,上阀体25断裂,气体从形成于盖子26的未做图示的开口部排出。

[0075] 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,可以应用本实施方式。锂二次电池的形状可以根据其用途等除圆筒形之外从硬币型、方型、片型、扁平型等各种形状中适宜选择。另外,图示例中,示出通过将正极与负极隔着分隔件卷绕而构成的卷绕型的电极组,但电极组的形态也没有特别限定,也可以为通过将正极与负极隔着分隔件层叠而构成的层叠型的电极组。另外,对于锂二次电池的电极组和非水电解质以外的构成,也可以没有特别限制地利用公知者。

[0076] [实施例]

[0077] 以下,基于实施例和比较例,对本公开的锂二次电池具体进行说明。本公开不限定

于以下的实施例。

[0078] 《实施例1~5和比较例1~4》

[0079] (1) 正极的制作

[0080] 将含有Li、Ni、Co和Al的含锂的过渡金属氧化物(NCA;正极活性物质)与乙炔黑(AB;导电材料)与聚偏二氟乙烯(PVdF;粘结材料)以NCA:AB:PVdF=95:2.5:2.5的质量比混合,进一步加入适量的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)并搅拌,制备正极复合材料浆料。然后,将得到的正极复合材料浆料涂布于作为正极集电体发挥功能的Al箔的两面后进行干燥,用辊对正极复合材料的涂膜进行压延。最后,将得到的正极集电体与正极复合材料的层叠体切成规定的电极尺寸,制作在正极集电体的两面具备正极复合材料层正极。

[0081] (2) 负极的制作

[0082] 准备氧含量、断裂强度和断裂伸长率分别为表1所示的值的矩形的负极集电体(厚度X:10 $\mu$ m)。在非活性气体气氛中使锂合金箔(厚度25 $\mu$ m)压接于负极集电体。如此制作负极。

[0083] 表1中的E1~E5中,负极集电体中使用压延铜箔。E4、E5中,使用无氧铜(JIS H 3100、合金编号C1020)的箔,对该箔在非活性气氛中实施热处理。

[0084] 表1中,作为负极集电体,C4中使用电解铜箔,C1、C2中使用韧铜(JIS H 3100、合金编号C1100)的箔,C3中使用磷脱酸铜(JIS H 3100、合金编号C1201)的箔。

[0085] (3) 非水电解质的制备

[0086] 使LiPF<sub>6</sub>以成为1摩尔/L、使LiBF<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)以成为0.1摩尔/L的方式分别溶解于非水溶剂中,制备液体的非水电解质。表1中,醚系的非水电解质中,非水溶剂中使用1,2-二甲氧基乙烷和1,1,2,2-四氟乙基-2,2,2-三氟乙醚。碳酸酯系的非水电解质中,非水溶剂中使用碳酸二甲酯。

[0087] (4) 电池的制作

[0088] 在上述中得到的正极上安装Al制的极耳。在上述中得到的负极上安装Ni制的极耳。在非活性气体气氛中,使分隔件夹设于正极与负极之间,将正极与负极卷绕成螺旋状,制作卷绕型的电极组。分隔件中使用聚乙烯薄膜,分隔件的厚度Y设为表1所示的值。将得到的电极组收纳于具备Al层的层压片所形成的袋状的外壳体,在收纳有电极组的外壳体中注入上述非水电解质后,封固外壳体,制作锂二次电池。表1中,E1~E5为实施例1~5的电池,C1~C4为比较例1~4的电池。

[0089] [评价]

[0090] 对于得到的各电池,在25℃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。充电与放电之间进行20分钟的停顿。

[0091] (充电)

[0092] 以10mA进行恒定电流充电直至电压成为4.1V,之后,以4.1V进行恒定电压充电直至电流成为1mA。

[0093] (放电)

[0094] 以10mA进行恒定电流放电直至电压成为3V。

[0095] 重复进行充放电直至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。需要说的是,表1中,各电池的100次循环时的放电容量以将E1的100次循环时的放电容

量作为100时的相对值示出。

[0096] [表1]

[0097]

电池	负极集电体			非水电解质	分隔件厚度Y ( $\mu\text{m}$ )	负极集电体厚度X ( $\mu\text{m}$ )	厚度比 Y/X	100次循环时的 放电容量 (index)
	氧含量 (ppm)	断裂强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)					
E1	20	250	5	碳酸酯系	15	10	1.5	100
E2	13	200	10	碳酸酯系	15	10	1.5	104
E3	15	180	14	醚系	15	10	1.5	110
E4	5	150	15	醚系	35	10	3.5	112
E5	5	150	15	醚系	45	10	4.5	117
C1	200	200	12	碳酸酯系	15	10	1.5	70
C2	200	200	12	醚系	15	10	1.5	65
C3	80	500	2	碳酸酯系	15	10	1.5	80
C4	500	410	2	碳酸酯系	35	10	3.5	80

[0098] E1~E5中,与C1~C4相比,100次循环时的放电容量高,循环特性得到改善。分解100次循环后的各电池,对负极集电体进行SEM观察,结果确认了E1~E5中,负极集电体中的断裂发生被抑制。另一方面,C1~C4中,负极集电体中产生了断裂,C1~C4在断裂部分中均基本未见伸长率变形,确认了是以晶界断裂为起点的脆性断裂。

[0099] 比较负极集电体中的氧含量为50ppm以下的E1~E3时,使用了醚系的非水电解质的E3中,与使用了碳酸酯系的非水电解质的E1~E2相比,循环特性进一步得到改善。

[0100] 另一方面,比较负极集电体中的氧含量大于50ppm的C1、C2时,使用了醚系的非水电解质的C2中,与使用了碳酸酯系的非水电解质的C1相比,循环特性降低。

[0101] 由以上示出,对于满足上述(i)~(iii)的负极集电体,使用醚系的非水电解质的情况下,显著得到循环特性的改善效果。

[0102] 比较E3~E5时,Y/X为2.5以上的E4~E5中,与Y/X低于2.5的E3相比,循环特性进一步得到改善。需要说的是,E3~E5中,对于负极集电体,氧含量为50ppm以下、断裂强度为300MPa以下、断裂伸长率为4%以上、非水电解质相同。

[0103] 另一方面,比较C3~C4时,Y/X为2.5以上的C4中,第100次循环的放电容量与Y/X低于2.5的C3相同。C3~C4中,对于负极集电体,氧含量超过50ppm、断裂强度超过300MPa、断裂伸长率低于4%、非水电解质相同。

[0104] 由以上示出,对于满足上述(i)~(iii)的负极集电体,Y/X为2.5以上的情况下,显著得到循环特性的改善效果。

[0105] 产业上的可利用性

[0106] 本公开的锂二次电池可以用于移动电话、智能手机、平板电脑端末那样的电子设备、包含混合动力汽车、插电混合动力车辆的电动汽车、与太阳能电池组合的家庭用蓄电池等。

[0107] 对目前的优选的实施方式说明了本发明,但不限定性解释这样的公开。各种变形

和改变是对于通过阅读上述公开而属于本发明的技术领域中的本领域技术人员来说显而易见的。因此,所附的权利要求书在不脱离本发明的主旨和范围的情况下应解释为包含全部变形和改变。

- [0108] 附图标记说明
- [0109] 10 锂二次电池
- [0110] 11 正极
- [0111] 12 负极
- [0112] 13 分隔件
- [0113] 14 电极组
- [0114] 15 外壳主体
- [0115] 16 封口体
- [0116] 17、18 绝缘板
- [0117] 19 正极引线
- [0118] 20 负极引线
- [0119] 21 台阶部
- [0120] 22 局部开口的金属板
- [0121] 23 下阀体
- [0122] 24 绝缘构件
- [0123] 25 上阀体
- [0124] 26 盖子
- [0125] 27 垫片
- [0126] 30 正极集电体
- [0127] 31 正极复合材料层

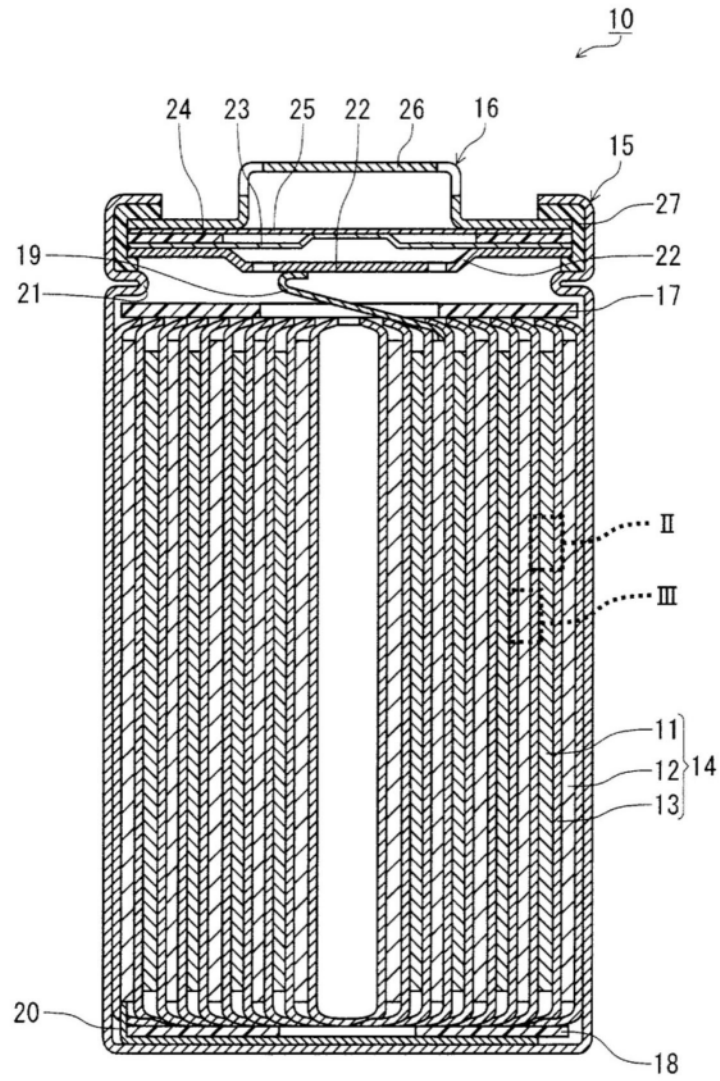


图1

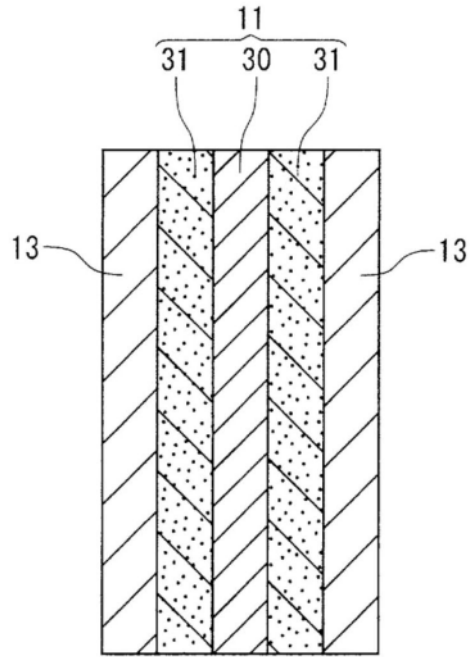


图2

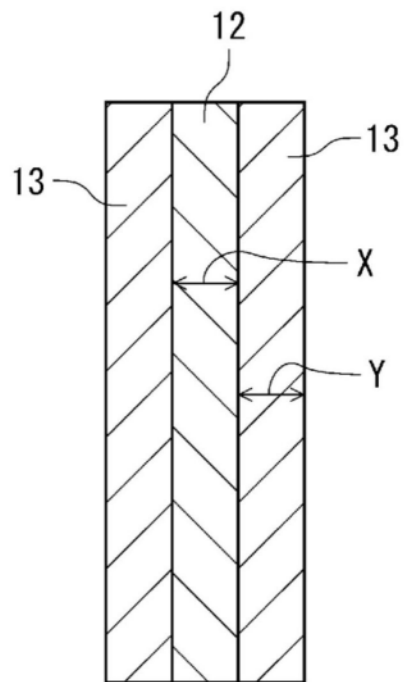


图3