



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104137321 B

(45)授权公告日 2017.03.01

(21)申请号 201280070804.8

专利权人 日本高度纸工业株式会社

(22)申请日 2012.03.19

(72)发明人 泽井岳彦 齐藤慎治 浦尾和宪
丑本顺一 上田昌彦 和田典弘

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104137321 A

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所 11038

(43)申请公布日 2014.11.05

代理人 吴宗颐

(30)优先权数据
2012-041928 2012.02.28 JP

(51)Int.Cl.

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.08.28

H01M 10/0587(2006.01)

H01M 2/16(2006.01)

H01M 10/0525(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2012/056998 2012.03.19

H01M 10/0566(2006.01)

H01M 10/0585(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/128652 JA 2013.09.06

审查员 吴冰

(73)专利权人 SEI株式会社
地址 日本三重县

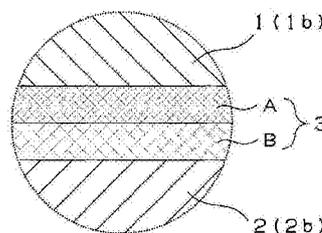
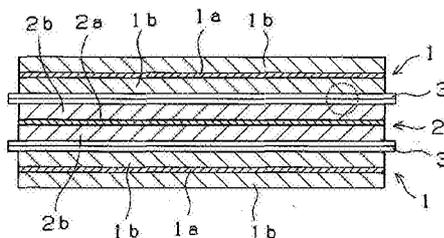
权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

锂二次电池用液体保持体和锂二次电池

(57)摘要

本发明提供可在电极内或电极和隔膜界面间保持电解液,可防止电极内的液体干枯,并可抑制枝状晶体的析出和生长的锂二次电池用液体保持体、及可实现可作为使用其的产业用途使用的循环寿命的锂二次电池。在正极板(2)和负极板(1)之间夹着作为隔膜的液体保持体(3)来卷绕或层叠而成的电极组中浸透或浸渍有机电解液而成的锂二次电池用的液体保持体(3)为具有两层(A、B)孔隙率不同的亲水性纤维层的多层结构,与负极板(1)的界面侧的纤维层A的孔隙率(40%~80%)比与正极板(2)的界面侧的纤维层B的孔隙率(60%~90%)小,这些纤维层整体的平均孔隙率为50%以上。另外,纤维层以纤维素纤维为主材料形成,用于负极板(1)的负极活性物质为碳材料。



1. 锂二次电池用液体保持体,其用于二次电池,所述二次电池是在正极板和负极板之间夹着作为隔膜的液体保持体来进行卷绕或层叠而成的电极组中浸透或浸渍有机电解液并反复进行锂离子的吸留和释放,其特征在于,

所述液体保持体是具有至少两层孔隙率不同的不实施表面处理的亲水性的再生纤维素纤维层的多层结构,所述再生纤维素纤维层是将再生纤维素纤维打浆后、抄制而成的纸,

位于与所述负极板之间的界面侧的纤维层的孔隙率比位于与所述正极板之间的界面侧的纤维层的孔隙率小,并且构成与所述负极板之间的界面的纤维层A的孔隙率为40%~80%,构成与所述正极板之间的界面的纤维层B的孔隙率为60%~90%,这些纤维层整体的平均孔隙率为50%以上。

2. 权利要求1所述的锂二次电池用液体保持体,其特征在于,构成与所述负极板之间的界面的纤维层A的孔隙率为50%~60%,构成与所述正极板之间的界面的纤维层B的孔隙率为70%~80%。

3. 权利要求1所述的锂二次电池用液体保持体,其特征在于,所述多层结构是将孔隙率不同的纤维层重叠抄制而得到的。

4. 权利要求1所述的锂二次电池用液体保持体,其特征在于,用于所述负极板的负极活性物质为碳材料。

5. 权利要求2所述的锂二次电池用液体保持体,其特征在于,所述液体保持体为所述纤维层A和所述纤维层B的双层结构。

6. 权利要求1所述的锂二次电池用液体保持体,其特征在于,所述液体保持体具有至少1层的合成树脂膜的层。

7. 权利要求2所述的锂二次电池用液体保持体,其特征在于,所述液体保持体为所述纤维层A、所述纤维层B、和设置于这些层之间的合成树脂膜的层的3层结构。

8. 权利要求1所述的锂二次电池用液体保持体,其特征在于,所述纤维层以纤维素纤维为主材料而形成,

构成与所述负极板之间的界面的纤维层的孔隙率为40%~80%,构成与所述正极板之间的界面的纤维层的孔隙率为60%~90%,

用于所述负极板的负极活性物质为碳材料。

9. 锂二次电池,其反复进行锂离子的吸留和释放,具备:

电极组,通过正极板和负极板之间夹着作为隔膜的液体保持体来进行卷绕或层叠而形成;

有机电解液,浸透或浸渍在所述电极组中,

其特征在于,

所述液体保持体为权利要求1所述的锂二次电池用液体保持体。

锂二次电池用液体保持体和锂二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及用于锂二次电池的电解液保持体以及使用该电解液保持体的锂二次电池。

背景技术

[0002] 使用可吸留和释放锂离子的材料形成的锂二次电池与使用金属锂负极的锂电池相比,可以抑制枝状晶体的析出,作为提高了安全性的电池已投入市场。近年来,在以车载或固定型电源用途为代表的产业用途方面对该锂二次电池的开发正不断进行,兼顾输出(大电流充放电)及其反复充放电引起的长寿命化成为了大的课题。

[0003] 对于该课题,研究了主要通过改善锂金属氧化物正极材料和碳系、钛氧化物或合金系等负极材料的高容量化等,使大电流流过。另外,通过研究由该活性物质粒子的小粒径化引起的比表面积增加或由电极设计带来的电极面积增加等,逐渐实现了电流密度负荷降低。通过这些研究,虽然大电流充放电向可行的方向发展,但对于长寿命的对策并不充分。因此,提出了在以下方面下功夫的添加剂,即,对于正极,研究了锂金属氧化物的金属元素的替代配比和掺杂金属的替代,对于碳系负极,研究了防止由电解液分解引起的电阻膜的生成。另外,提出了以下方案:在具有半导体特性的合金系负极中,研究了合金组成及导电材料的添加、以及用于抑制合金体积膨胀的粘合剂。例如,已知有一种二次电池电极等,其特征在于,具有电极材料,所述电极材料具有:活性物质粉末、由碳材料形成且附着于活性物质粉末表面的导电材料、和与导电材料结合的纤维状导电材料(参照专利文献1)。

[0004] 另外,作为介于正极板和负极板之间的隔膜,主要使用孔隙率为40%左右的聚乙烯膜等。除此以外,还已知一种电极,以提高高温储存性能和从高温到低温范围的输出特性为目的,使用由耐热性和对非水电解质的含浸性优异的纤维素纤维构成的隔膜(参照专利文献2)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2008-277128号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2009-81048号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的课题

[0010] 但是,仅对于专利文献1等的上述建议手段,虽然可以将数百个循环的循环寿命设定为2000~3000个循环水平,但对于实现作为车载或固定用的10~20年、10000~20000个循环并不充分。特别是在通过合金系负极的粘合剂的粘合力强化以缓和合金的体积膨胀的方式中,作为合金活性物质的微细化和防止活性物质从集电箔上剥离的技术,粘合剂的使用量增加,因此,不能满足所设计的容量、或者引发成本上升,而难以满足作为产业用电池所要求的性能。

[0011] 以往的提案大多是与二次电池的主材料相关的提案,可期待一定程度的效果。但是,当调查电池的寿命故障原因时,电池的寿命原因中,与作为主材料的活性物质的劣化相比,大多看到电极间的微小短路和电极内的液体干枯引起的情况。

[0012] 专利文献2的提案通过在隔膜中利用含浸性优异的纤维素纤维,与使用聚乙烯膜等的情况相比,易于保持电解液。但是,由于是孔隙率为一定的单层结构,因此,不能根据正负电极板各自的性状而调整界面中的孔隙率,或由于电解液易于向电池罐壁移动等而有时不能充分防止液体干枯。另外,在专利文献2的技术中,使用可防止枝状晶体析出的、锂离子吸留电位为 $0.2\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$ 以上的锂钛氧化物等作为负极活性物质,在此前提下,很难应用于使用除此以外的碳材料等负极活性物质的情况。

[0013] 本发明正是为了应对这样的问题而研发的,其目的在于,提供一种可以在电极内或者电极和隔膜的界面中保持电解液、可防止电极内的液体干枯、并且可以抑制枝状晶体的析出和生长的锂二次电池用液体保持体、以及可以实现能够作为使用该锂二次电池用液体保持体的产业用途使用的循环寿命的锂二次电池。

[0014] 解决课题的手段

[0015] 本发明提供一种锂二次电池用液体保持体,其用于在正极板和负极板之间夹着作为隔膜的液体保持体来进行卷绕或层叠而成的电极组中浸透或浸渍有机电解液而反复进行锂离子的吸留和释放的二次电池,其特征在于,上述液体保持体为具有至少两层孔隙率不同的亲水性纤维层的多层结构,位于与上述负极板之间的界面侧的纤维层的孔隙率比位于与上述正极板之间的界面侧的纤维层的孔隙率小,这些纤维层整体的平均孔隙率为50%以上。

[0016] 上述液体保持体的特征在于,构成与上述负极板之间的界面的纤维层A的孔隙率为40%~80%,构成与上述正极板之间的界面的纤维层B的孔隙率为60%~90%。另外,上述液体保持体的特征在于,为(1)上述纤维层A和上述纤维层B的双层结构,或为(2)上述纤维层A、上述纤维层B和设置于这些层之间的合成树脂膜的层的3层结构。

[0017] 上述液体保持体的特征在于,上述纤维层以纤维素纤维为主要材料而形成。另外,上述液体保持体的特征在于,用于上述负极板的负极活性物质为碳材料。

[0018] 本发明提供一种锂二次电池,其反复进行锂离子的吸留和释放,并具备:电极组,其通过正极板和负极板之间夹着作为隔膜的液体保持体来进行卷绕或层叠而形成;有机电解液,其浸透或浸渍在上述电极组中,其特征在于,上述液体保持体为本发明的锂二次电池用液体保持体。

[0019] 发明效果

[0020] 本发明的锂二次电池用液体保持体是具有至少两层孔隙率不同的亲水性纤维层的多层结构,这些纤维层整体的平均孔隙率为50%以上,因此,与以往的薄膜隔膜相比,作为液体保持体的孔隙率较大,可保持的电解液的量增多。另外,由于是孔隙率不同的纤维层的多层结构,因此,可以根据各电极板的活性物质表面的性状,分别适宜设定与这些电极板邻接的纤维层的孔隙率。通过设置具有符合活性物质表面的孔隙率的纤维层,在充放电中,锂离子可在电极界面上容易地移动,可以长期维持锂离子在该界面的易动状态。因此,可以容易地进行大电流充放电,电解液在电极界面的保液量也不易变化,电解液从液体保持体向电池罐壁的移动也少,从而可以防止电极内和电极界面中的液体干枯。另外,通过将液体

保持体制成使得液体保持体整体具有高孔隙率、且孔隙率低的纤维层朝向负极板侧的结构,能够抑制大电流充放电时、特别是充电时金属锂的枝状晶体在负极表面的析出和生长。这些结果,通过将该液体保持体用作隔膜,可使电极材料的电阻极低,并可以进行大电流充放电(高输出),同时极大地改善循环寿命特性。

附图说明

[0021] 图1是表示使用本发明的锂二次电池用液体保持体的锂二次电池的一例的剖面图和局部放大图。

具体实施方式

[0022] 在锂二次电池中,作为隔膜的液体保持体的孔隙率优选根据本来的正极和负极的活性物质表面的孔隙率而足够高。这是由于锂离子的移动变得容易,而提高了电解液在电极界面的保液性的缘故。但是,在负极表面引起金属锂的枝状晶体析出,且液体保持体的孔隙率越高,枝状晶体越容易析出和生长,因此也越容易引起短路。考虑到这些方面,在本发明中,通过将液体保持体制成使得液体保持体整体具有高孔隙率、且孔隙率低的纤维层朝向负极板侧的多层结构,能够抑制大电流充放电时、特别是充电时金属锂的枝状晶体在负极表面的析出和生长,由此防止电池内部短路。

[0023] 本发明的锂二次电池用液体保持体作为隔膜用于二次电池,所述二电池是在正极板和负极板之间夹着该隔膜进行卷绕或层叠而成的电极组中浸透或浸渍有机电解液并反复进行锂离子的吸留和释放。

[0024] 基于附图对使用本发明锂二次电池用液体保持体的锂二次电池的一例进行说明。图1是表示本发明锂二次电池的一例的剖面图和局部放大图,特别是表示层叠正极板、负极板和液体保持体而形成的电极组的剖面图。如图1所示,本发明的锂二次电池具备电极组,该电极组通过中间夹着作为隔膜的液体保持体3层叠具有负极合剂层1b和箔状负极集电体1a的负极板1与具有正极合剂层2b和箔状正极集电体2a的正极板2而形成。该电极组除了可以如上述那样层叠之外,还可以举出夹着液体保持体卷绕负极板和正极板而成的电极组。上述电极组在封口的电池壳体的内部浸渍于电解液中(省略图示)。

[0025] 首先,详细说明液体保持体3。

[0026] 液体保持体是至少具有两层纤维层的多层结构体。各纤维层与正极板和负极板平行地层叠。层叠方法除了如图1所示那样将这些层(A、B)直接接触而层叠之外,也可以间接地通过隔着其它膜层等而层叠。各纤维层是由亲水性的纤维状形成体构成的层,是具有可以保持有机电解液的孔隙部分(纤维间空隙)的结构。该纤维状形成体是将后述的纤维材料用作材料的无纺布或使用该材料抄制而成的纸。另外,孔隙率在各纤维层之间不同。通过采用由孔隙率不同的多个纤维层构成的多层结构,可以根据各电极板的活性物质表面的性状(形状或孔隙率),各自适宜地设定与这些电极板邻接的纤维层的孔隙率,以谋求维持充放电过程中的锂离子在电极界面的易动状态。

[0027] 锂二次电池的有机电解液使用极性有机溶剂作为其溶剂,因此,对亲水性的液体保持体具有亲和性。因此,该液体保持体容易含浸有机电解液,并易于保持有机电解液。

[0028] 上述膜层是为了防止在提高纤维层的孔隙率时电池内部短路或发热等且实现安

全性的提高而根据需要追加的层。作为本发明中可使用的膜层,例如可举出由聚乙烯树脂或聚丙烯树脂等聚烯烃树脂构成的合成树脂膜。

[0029] 液体保持体整体的厚度为20~100 μm 左右。构成液体保持体的各纤维层的厚度可以在将整体的厚度收纳于上述范围的范围中适宜确定。另外,各纤维层的厚度可以相同或不同。

[0030] 在液体保持体中,纤维层整体的平均孔隙率为50%以上。通过将该孔隙率设定为50%以上,在保持体的纤维间孔隙中保持的有机电解质的保液量增多,可以防止液体干枯。在此,“纤维层整体的平均孔隙率”是指根据各纤维层的孔隙率算出的平均值。各纤维层的平面尺寸相同,各纤维层的厚度可以适宜确定,因此,在第一层(孔隙率X:厚度a)和第二层(孔隙率Y:厚度b)的两层结构的情况下,平均孔隙率 α 可以根据 $\alpha = aX/(a+b) + bY/(a+b)$ 计算。在第一层和第二层的厚度相同的情况下,平均孔隙率 α 为 $\alpha = (X+Y)/2$ 。在3层以上的情况下,也可以根据该公式计算。

[0031] 另外,各纤维层本身的孔隙率可以如下计算。将纤维层取出一定体积(实际体积V,实际重量W)制成试验片。如果将形成该纤维层的纤维的真密度设为A,则试验片的纤维占有体积为 W/A 。当用实际体积V减去纤维占有体积 W/A ,可计算求得孔隙体积。因此,孔隙率(%) = $100 \times (V - W/A) / V$ 。其可以表示为 $100 \times (1 - (W/V) / A)$, W/V 是试验片的表观密度,因此,可以计算为孔隙率(%) = $100 \times (1 - \text{表观密度} / \text{纤维的真密度})$ 。

[0032] 将液体保持体制成使得与负极板的界面侧的纤维层的孔隙率比与正极板的界面侧的纤维层的孔隙率小的结构。“与负极板的界面侧的纤维层的孔隙率比与正极板的界面侧的纤维层的孔隙率小”是指,在着眼于构成液体保持体的任意两层时,如果根据与极板的位置关系将这两个层区别为正极界面侧和负极界面侧,则负极界面侧的纤维层的孔隙率比正极界面侧的纤维层的孔隙率小。即,制成如下结构,即,越接近负极板的纤维层,孔隙率越小,越接近正极板的纤维层,孔隙率越大。通过将孔隙率较低的纤维层朝向负极板侧,能够抑制大电流充放电时、特别是充电时金属锂的枝状晶体在负极表面的析出和生长,其结果,可以防止电池内部短路。

[0033] 作为各纤维层的孔隙率,如上所述,只要是以纤维层整体的平均孔隙率计可确保50%以上的范围即可。作为具体的范围,优选的是,与负极板邻接而构成与该负极板的界面的纤维层A的孔隙率为40%~80%,与正极板邻接而构成与该正极板的界面的纤维层B的孔隙率为60%~90%。通过设定在该范围内,可以维持充放电中的锂离子在正、负电极界面的易动状态。另外,当纤维层A的孔隙率大于80%时,可能不能抑制枝状晶体的析出和生长。另外,当纤维层A的孔隙率低于40%时,与40%以上的情况相比,有机电解液的保液量减少,因此,可能仅少的循环就液体干枯。纤维层B的孔隙率优选越高越好,但如果超过90%,则由于拉伸强度下降,可能无法实用。

[0034] 另外,更优选的是,纤维层A的孔隙率为50%~60%,纤维层B的孔隙率为70%~80%。通过将孔隙率最小的纤维层A的孔隙率设定为50%以上且将所有的纤维层的孔隙率设定为50%以上,有机电解质的保液量增多,更易于防止液体干枯。

[0035] 纤维层只要具有亲水性和绝缘性,作为其主材料,就可以使用无机纤维和有机纤维的任一种。另外,也可以是对原本不具有亲水性的纤维表面实施了如下亲水性处理的纤维层:引入含有氧和/或硫的官能团(磺酸基、磺酸盐基、磺酰氟基、羧基、羰基等)、接枝聚合

亲水性单体、附着表面活性剂等。

[0036] 作为可用于本发明的无机纤维,可举出玻璃纤维、陶瓷纤维等。作为可用于本发明的有机纤维,可举出:纤维素等天然纤维、由天然纤维再生、精制的再生纤维、合成树脂纤维等。作为合成树脂纤维的材料,可举出:聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等聚酯树脂;聚乙烯、聚丙烯和它们的共聚物等聚烯烃树脂;聚酰胺系树脂、丙烯酸系树脂、乙烯系树脂等。这些纤维也可以单独使用,也可以组合2种以上使用。

[0037] 其中,优选使用来自天然物的纤维素纤维、特别是再生纤维素纤维作为主材料,因为它们没有实施额外的表面处理等即具有亲水性,耐热性等也优异。纤维素纤维的原料没有特别限定,可举出:针叶树牛皮纸浆、阔叶树牛皮纸浆、马尼拉麻浆、剑麻浆、竹浆、西班牙草浆、棉浆等。另外,作为再生纤维素纤维,可举出:由低酸性熔融纺丝产生的高聚合度的再生纤维素纤维(波里诺西克人造纤维)、使用氧化胺系有机溶剂的溶液纺丝人造纤维等。予以说明,纤维素纤维使用通过洗涤、脱水、除尘等而除去杂质的纤维。

[0038] 另外,为了防止短路等,优选将这些纤维用打浆机打浆,而使纤维层高密度化。通过进行打浆,纤维层成为高密度,拉伸强度优异,另外,离子透过性也优异。但是,如果过于高密度化,则纤维间孔隙减少,而不能维持规定的孔隙率,因此,将打浆度(JIS P8121)设定为可确保本发明的孔隙率的范围。另外,也可以将打浆后的纤维与其它纤维混合使用。

[0039] 纤维层可以通过以上述纤维为原料,使用例如长网式、短网式、圆网式等造纸机进行抄制而制造。另外,通过使用组合了长网式和圆网式的长网·圆网组合式造纸机等,重叠抄制孔隙率不同的纤维层,使纤维层间的密合性优异。

[0040] 从可以抑制枝状晶体的析出和生长,且结构简单、生产力也优异等观点考虑,液体保持体的结构优选制成:构成与负极板的界面的纤维层A和构成与正极板的界面的纤维层B的双层结构(参照图1),或者是根据需要在这些纤维层之间设置1层合成树脂膜的层的3层结构。

[0041] 接着,详细说明液体保持体3以外的结构。

[0042] 负极板1由箔状负极集电体1a和形成于其两面上的负极合剂层1b构成。负极合剂层1b通过如下方法形成:以可吸留和释放作为活性物质的锂离子的材料为主材料,捏合该材料、粘合剂和分散溶剂等而制成糊状,并将其涂布在箔状负极集电体1a的两面,由此形成负极合剂层1b。作为箔状负极集电体1a,从电化学性质、向箔状的加工性及成本方面考虑,使用铜箔。

[0043] 作为可吸留和释放锂离子的材料,可举出:碳材料、锂-铝合金、硅系或锡系锂合金或它们的氧化物混合物,还可举出钛酸锂等。其中,从不可逆容量小等原因考虑,优选使用碳材料,但近年来,钛酸锂或硅氧化物和硅金属混合物逐渐作为高容量材料使用。

[0044] 本发明的液体保持体在使用任意负极活性物质的情况下都可以使用,特别是在使用引起金属锂的枝状晶体析出的范围的作为锂离子吸留电位的物质的情况下是有效的。即,优选适用于使用在比锂离子吸留电位为 $0.2V(vs. Li/Li^+)$ 低的电位吸留锂的活性物质的情况。作为这种负极活性物质,可举出碳材料。

[0045] 正极板2由箔状正极集电体2a和形成于其两面上的正极合剂层2b构成。正极合剂层2b通过如下方法形成:以作为活性物质的、层状或尖晶石状的含锂金属氧化物或其固体、含锂金属磷酸化合物或含锂金属硅氧化物和它们的氟化物以及含锂化合物为主材料,

捏合该材料、粘合剂和分散溶剂等而制成糊状,将其涂布在箔状正极集电体2a的两面,由此形成正极合剂层2b。作为箔状正极集电体2a,从性能上考虑,使用铝箔。

[0046] 作为层状或尖晶石状含锂金属氧化物,可举出 LiCoO_2 、 $\text{Li}(\text{Ni}/\text{Co}/\text{Mn})\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 ,作为其固溶体,可举出 Li_2MnO_3 - LiMO_2 ($\text{M}=\text{Ni}$ 、 Co 、 Mn)等。作为含锂金属磷酸化合物,可举出 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 等,作为含锂金属硅氧化物,可举出 LiFeSiO_4 等,作为其氟化物,可举出 $\text{Li}_2\text{FePO}_4 \cdot \text{F}$ 等。作为含锂化合物,可举出 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiFeO_2 等。其中,从电化学特性、安全性和成本方面考虑,优选使用 LiCoO_2 、 $\text{Li}(\text{Ni}/\text{Co}/\text{Mn})\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 。

[0047] 除去正极集电体的正极合剂层的密度为 $1.8\sim 3.6\text{g}/\text{cc}$,除去负极集电体的负极合剂层的密度为 $1.2\sim 1.7\text{g}/\text{cc}$ 。当在上述范围外时、特别是在下限侧时,作为活性物质的合剂层和集电体的密合性降低,循环性能可能下降。另外,在上限侧时,不能确保极板的多孔性,而抑制电解液的扩散性,结果,大电流充放电性能可能下降。当设定在这样的密度范围时,由于负极合剂层的孔隙率比正极合剂层高,因此,只要是本来的,则液体保持体优选为负极界面侧的纤维层的孔隙率比正极界面侧高。本发明中,为了抑制金属锂的枝状晶体的析出和生长,积极地将负极界面侧的纤维层的孔隙率设定得较小,同时确保作为整体的高的孔隙率(50%以上)。

[0048] 本发明的液体保持体均可适用于上述以外的任意的正、负电极材料。在本发明中,作为不仅提高锂二次电池的输出特性和长寿命化,而且作为满足车载用将来所要求的小型轻量化电池的高容量材料效果大的正、负电极材料的组合,特别设定以下的组合。即,在正极板正极合剂层中,作为主材料,使用长寿命、低成本且安全性高的在粉体表面实施了导电性碳涂布的橄榄石型 LiFePO_4 ,在该主材料中结合使用作为碳导电材料的乙炔黑和碳纳米管。另一方面,考虑到高容量、高再生及长寿命,认为最佳的是使用:在对向的负极板的负极合剂层中粘合了涂布有导电性碳的石墨粉体(人造石墨或易石墨粉体)和作为导电性碳的乙炔黑或碳纳米管等的碳材料。在该正、负电极材料的组合中,通过夹着作为隔膜的本发明的液体保持体,也能抑制金属锂的枝状晶体的析出和生长,且能够防止电池内部短路。

[0049] 锂二次电池中,作为浸渍上述电极组的有机电解液,优选使用含有锂盐的非水电解液或离子传导型聚合物等。

[0050] 作为含有锂盐的非水电解液的非水溶剂,可举出极性有机溶剂,具体可举出:碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(MEC)等。这些极性有机溶剂对亲水性的液体保持体具有亲和性。

[0051] 另外,作为可以在上述溶剂中溶解的锂盐,可举出:六氟磷酸锂(LiPF_6)、四氟硼酸锂(LiBF_4)、三氟甲磺酸锂(LiSO_3CF_3)等。

[0052] 另外,在图1的结构锂二次电池中,也可以制成如下结构,即,在箔状负极集电体1a和箔状正极集电体2a中设置有贯通这些集电体的多个孔,且使该孔的周围向箔状集电体的至少一侧面突出。

[0053] 实施例

[0054] 实施例1

[0055] 通过以下方法制造锂二次电池的正极板。

[0056] 以表面涂布有二次粒径为 $2\sim 3\mu\text{m}$ 的导电性碳的橄榄石型磷酸铁锂为正极活性物质,向86重量份该活性物质中添加作为导电剂的8重量份的导电性碳和导电性碳纤维体的

混合物、作为粘合剂的6重量份的聚偏氟乙烯。向该混合物中添加作为分散溶剂的N-甲基吡咯烷酮并进行捏合,制作正极合剂(正极浆料)。准备20 μm 厚、150mm宽的铝箔。在该铝箔的两面上涂布上述正极浆料并进行干燥。然后,进行冲压、剪裁,得到锂二次电池用的正极板。在铝箔两面上涂布正极浆料并干燥后,冲压时的正极总厚度为160 μm 。

[0057] 接着,通过以下方法制造锂二次电池的负极板。

[0058] 向90重量份的表面涂布有碳的碳材料(软碳)中添加作为导电剂的乙炔黑和碳纳米管而进一步进行复合化,向95重量份该复合粉体中添加作为粘合剂的5重量份的聚偏氟乙烯,并向其中添加作为分散溶剂的N-甲基吡咯烷酮进行捏合,制作负极合剂(负极浆料)。准备10 μm 厚、150mm宽的铜箔。涂敷上述负极浆料并进行干燥,然后,进行冲压、剪裁,得到锂二次电池用的负极板。在铜箔两面上涂布负极浆料并干燥后,冲压时的负极总厚度为120 μm 。

[0059] 使用这些正、负极电极板试作3.4V-500mAh的Pouch型电池。作为设置于正、负极电极板之间的隔离体和液体保持体,使用如下物质:为纤维素纤维制,作为液体保持体整体的平均孔隙率为70%,以正极界面侧的孔隙率为80%、负极界面侧的孔隙率为60%的方式机内贴合两层各40 μm 的纤维层,总厚度为80 μm 。作为纤维素纤维,使用溶液纺丝再生纤维素纤维,将该纤维打浆到规定的打浆度,并通过长网·圆网组合式造纸机抄制两层纸。形成以长网抄纸的层的孔隙率为60%、以圆网抄纸的层的孔隙率为80%的双层纸。

[0060] 比较例1

[0061] 使用实施例1的正极板和负极板,且作为隔离体和液体保持体,使用聚乙烯制的单层为80 μm 、孔隙率为40%的薄膜隔膜,试作同样的电池。

[0062] 比较例2

[0063] 使用实施例1的正极板和负极板,且作为隔离体和液体保持体,使用纤维素纤维制的单层为80 μm 、孔隙率为45%的隔膜,试作同样的电池。

[0064] 比较例3

[0065] 使用实施例1的正极板和负极板,且作为隔离体和液体保持体,使用如下物质试作同样的电池:为纤维素纤维制,作为液体保持体整体的平均孔隙率为40%、在正极界面侧具有孔隙率为50%且厚度为40 μm 的纤维层、在负极界面侧具有孔隙率为30%且厚度为40 μm 的纤维层。

[0066] 实施例2

[0067] 使用实施例1的正极板和负极板,且作为隔离体和液体保持体,使用如下物质试作同样的电池:由纤维素纤维制,作为液体保持体整体的平均孔隙率为70%,以正极界面侧的孔隙率为80%、负极界面侧的孔隙率为60%的方式制作两层各30 μm 的纤维层,考虑到更加安全性,在这两层之间添加贴合1层聚烯烃制膜,使得总厚度为80 μm 。

[0068] 制作实施例1~2和比较例1~3的5种电池,首先,以0.5A和15A的恒定电流测定直到2.0V的放电容量,算出15A时的容量相对于0.5A时的容量的比率。接着,将各个电池调整成充电50%的状态,分别以0.1、0.5、1、1.5、2.5A从电路释放时起仅放电10秒,测定10秒后的电压,对从各个放电电流时的电流值相对于自开路电压起的电压下降的关系制图,由该I-V特性直线,求得通过最小二乘法计算出的直线斜率的值,并将该值作为电池的50%充电时的直流电阻值进行比较。

[0069] 另外,使用该5种电池,以1.5A放电(4.0~2.0V)和1.5A恒定电流的4.0V恒定电压充电(0.025A时结束充电)的充放电条件下,在25℃、且在充放电期间进行进入中止10分钟的循环寿命试验。寿命判定设定为相对于各个电池的初始容量达到70%放电容量时的循环数。将各个充放电试验结果汇总于下述表1~3。

[0070] [表1]15A/0.5A放电容量比率的比较结果

[0071]

电池编号	放电容量比率(%)
比较例1	15
比较例2	21
比较例3	68
实施例1	55
实施例2	42

[0072] [表2]充电50%时放电直流电阻的比较结果

[0073]

电池编号	直流电阻(mΩ)
比较例1	74
比较例2	62
比较例3	20
实施例1	46
实施例2	51

[0074] [表3]充放电循环寿命试验结果

[0075]

电池编号	70%容量时的循环数
比较例1	1700
比较例2	4500
比较例3	5900
实施例1	16000
实施例2	14000

[0076] 如表1~3所示,通过使用本发明的液体保持体,可以提供作为车载或固定用的低电阻、高输出且长寿命的电池。认为产生了如下结果:通过亲水性的纤维状液体保持体,可在正、负电极界面确保丰富的电解液,由此,能够长期维持锂离子在界面的移动状态。

[0077] 接着,在各电池中进行过充电安全性试验。其方法是,在25℃的恒温槽中以悬垂状态保持各电池,调查关于从充满电到300%的过充电状态时的冒烟、起火、电池的温度上升。结果示于表4。

[0078] [表4]过充电试验结果

[0079]

电池编号	300%过充电时的状况
比较例1	有冒烟
比较例2	无冒烟、起火,温度80℃

比较例3	无冒烟、起火,温度50℃
实施例1	无冒烟、起火,温度50℃
实施例2	无冒烟、起火,温度40℃

[0080] 在以往的聚乙烯制薄膜隔膜(比较例1)中,正极为 LiFePO_4 ,因此没有起火,但是由于金属锂的枝状晶体在负极析出而局部冒烟。与此相比,在纤维状的液体保持体中,一例也没有出现起火、冒烟。但是可知,对于由枝状晶体析出产生的发热或由电解液分解产生的发热,与即使采用相同的纤维状液体保持体且孔隙率也较低的比较例2的发热相比,本发明实施例的发热被抑制。进而,对于膜层进入纤维状液体保持体中的实施例2,进一步抑制了膜的枝状晶体析出,从而抑制了发热。认为产生了如下结果:通过纤维状的液体保持体,电解液比膜状隔膜更多地注入,通过提高电解液的导热性,可以抑制发热。

[0081] 产业实用性

[0082] 使用本发明的锂二次电池用液体保持体的锂二次电池可以反复进行大电流充放电,具有10年~20年水平的、10000~20000个循环的循环性能,并可以向车载或固定等产业用电池发展。

[0083] 符号说明

[0084] 1 负极板

[0085] 1a 负极集电体

[0086] 1b 负极合剂层

[0087] 2 正极板

[0088] 2a 正极集电体

[0089] 2b 正极合剂层

[0090] 3 液体保持体

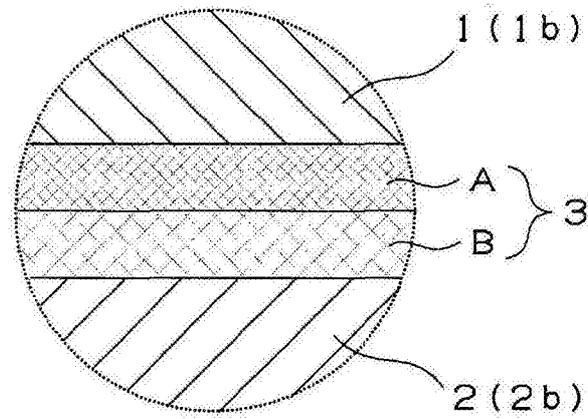
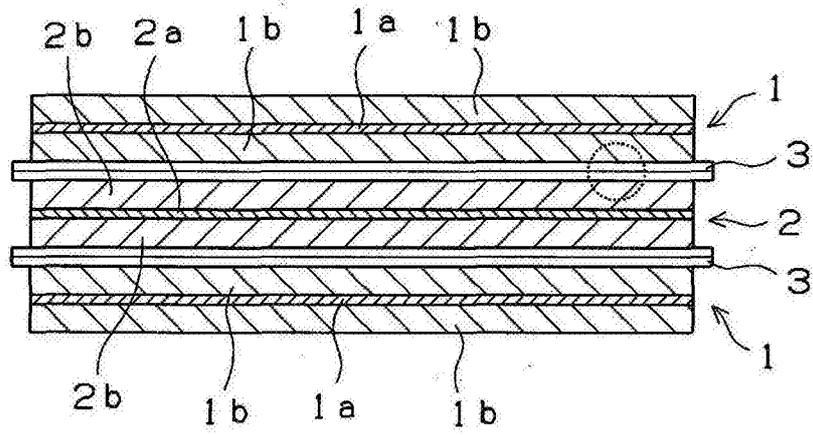


图1