



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119731793 A

(43) 申请公布日 2025.03.28

(21) 申请号 202380059612.5

(22) 申请日 2023.08.23

(30) 优先权数据

2022-133274 2022.08.24 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.02.13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/030293 2023.08.23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/043271 JA 2024.02.29

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本

(72) 发明人 西谷仁志

(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 4/06 (2006.01)

H01M 4/40 (2006.01)

H01M 6/16 (2006.01)

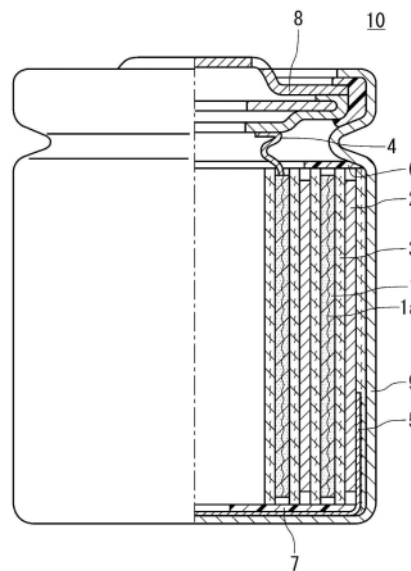
权利要求书1页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

锂一次电池

(57) 摘要

锂一次电池具备正极、负极和非水电解液。正极包含选自自由二氧化锰和氟化石墨组成的组中的至少1种。负极包含锂合金,锂合金包含镁和选自自由钠和钙组成的组中的至少1种。锂合金中的镁的含量为10质量%以下,锂合金中的钠和钙的总含量为0.02质量%以下。



1. 一种锂一次电池,其具备正极、负极和非水电解液,所述正极包含选自由二氧化锰和氟化石墨组成的组中的至少1种,所述负极包含锂合金,所述锂合金包含镁和选自由钠和钙组成的组中的至少1种,所述锂合金中的所述镁的含量为10质量%以下,所述锂合金中的所述钠和所述钙的总含量为0.02质量%以下。
2. 根据权利要求1所述的锂一次电池,其中,所述锂合金中的所述镁的含量为0.01质量%以上且8质量%以下。
3. 根据权利要求1所述的锂一次电池,其中,所述锂合金中的所述钠和所述钙的总含量为0.002质量%以上且0.019质量%以下。
4. 根据权利要求1所述的锂一次电池,其中,所述非水电解液包含选自由环状酰亚胺化合物、苯二甲酸酯化合物和异氰酸酯化合物组成的组中的至少1种添加剂。
5. 根据权利要求4所述的锂一次电池,其中,所述环状酰亚胺化合物包含选自由邻苯二甲酰亚胺和N-取代邻苯二甲酰亚胺组成的组中的至少1种。
6. 根据权利要求5所述的锂一次电池,其中,所述N-取代邻苯二甲酰亚胺包含选自由N-羟基邻苯二甲酰亚胺、N-(2-羟基乙基)邻苯二甲酰亚胺、N-(环己基硫代)邻苯二甲酰亚胺和N-(苯基硫代)邻苯二甲酰亚胺组成的组中的至少1种。
7. 根据权利要求4所述的锂一次电池,其中,所述非水电解液中的所述环状酰亚胺化合物的含量为1质量%以下。
8. 根据权利要求4所述的锂一次电池,其中,所述苯二甲酸酯化合物包含苯二甲酸二酯化合物。
9. 根据权利要求8所述的锂一次电池,其中,所述苯二甲酸二酯化合物包含苯二甲酸二甲酯。
10. 根据权利要求4所述的锂一次电池,其中,所述非水电解液中的所述苯二甲酸酯化合物的含量为1质量%以下。
11. 根据权利要求4所述的锂一次电池,其中,所述异氰酸酯化合物包含二异氰酸酯化合物。
12. 根据权利要求11所述的锂一次电池,其中,所述二异氰酸酯化合物包含选自由六亚甲基二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷和异佛尔酮二异氰酸酯组成的组中的至少1种。
13. 根据权利要求4所述的锂一次电池,其中,所述非水电解液中的所述异氰酸酯化合物的含量为3质量%以下。

锂一次电池

技术领域

[0001] 本公开涉及锂一次电池。

背景技术

[0002] 锂一次电池由于为高能量密度、自放电少,因此被作为很多电子设备的电源而使用。锂一次电池的正极使用二氧化锰等。锂一次电池的负极例如使用片状(箔状)的金属锂或锂合金。

[0003] 专利文献1中,提出了:在正极使用氟化石墨、负极使用锂合金、使用离子液体作为电解质的高温用锂电池中,锂合金使用Li-Al合金、或者Li-Mg合金、或者Li-B合金、或者Li-B-Mg合金、或者Li-Si合金。上述锂合金中的锂含量以重量比计为20~80%。上述离子液体使用1-烷基-3-甲基-咪唑鎓/双(三氟甲磺酰)酰亚胺等。

[0004] 专利文献2中,提出了一种锂一次电池,其具备:将二硫化铁作为正极活性物质的正极、将锂合金作为负极活性物质的负极、隔着分隔件将前述正极和前述负极卷绕而成的电极组、以及非水电解液,前述锂合金包含0.02~0.2摩尔%的镁和锡中的至少一者。

[0005] 专利文献3中,提出了一种非水性电池,其包含:负极、以有机溶剂作为主成分的电解质溶液和正极,前述正极含有三硫化锑(Sb_2S_3)。另外,专利文献3中,提出了:上述的负极选自自由锂、钾、钠、钙、镁及其合金组成的组(权利要求4)。

[0006] 专利文献4中,提出了一种非水系电解液电池,其特征在于,在电池罐内具备正极、负极和由溶质和有机溶剂形成的电解液、使用三氟甲磺酸锂作为上述溶质的非水系电解液电池中,前述负极由锂合金形成。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2011-192627号公报

[0010] 专利文献2:国际公开第2012/066709号小册子

[0011] 专利文献3:日本特开昭58-66264号公报

[0012] 专利文献4:日本特开平2-15566号公报

发明内容

[0013] 发明要解决的问题

[0014] 在锂一次电池中,由于负极的劣化,电池容量有时会降低。

[0015] 用于解决问题的方案

[0016] 本公开的一方面涉及一种锂一次电池,其具备正极、负极和非水电解液,前述正极包含选自自由二氧化锰和氟化石墨组成的组中的至少1种,前述负极包含锂合金,前述锂合金包含镁和选自自由钠和钙组成的组中的至少1种,前述锂合金中的前述镁的含量为10质量%以下,前述锂合金中的前述钠和前述钙的总含量为0.02质量%以下。

[0017] 发明的效果

[0018] 根据本公开,能够抑制锂一次电池的容量降低。

[0019] 尽管在所附的权利要求书中记载了本发明的新特征,但通过参照附图的以下详细说明,结合本发明的其他目的和特征,可以进一步充分理解本发明的技术方案和内容这两者。

附图说明

[0020] 图1是将本公开的实施方式的锂一次电池的一部分作为截面的主视图。

具体实施方式

[0021] 以下,对本公开的实施方式举例进行说明,但本公开不限于以下说明的例子。在以下说明中,有时示例具体的数值、材料,但只要能够得到本公开的效果,也可以应用其他的数值、材料。本说明书中,所谓“数值A~数值B”的记载包含数值A和数值B,可以替换读作“数值A以上且数值B以下”。在以下说明中,关于特定的物性、条件等的数值示例下限与上限的情况下,只要下限不成为上限以上,就可以将示例的下限中的任意一个与示例的上限中的任意一个任意地组合。在示例多种材料的情况下,可以从其中选择1种单独使用,也可以组合2种以上使用。

[0022] 另外,本公开包含从所附的权利要求书中记载的多个权利要求中任意选择的2个以上的权利要求中所记载的事项的组合。亦即,只要不产生技术矛盾,可以组合从所附的权利要求书中记载的多个权利要求中任意选择的2个以上的权利要求中记载的事项。

[0023] 本公开的实施方式的锂一次电池具备正极、负极和非水电解液。正极包含选自由二氧化锰和氟化石墨组成的组中的至少1种。负极包含锂合金,锂合金包含镁(Mg)且包含选自由钠(Na)和钙(Ca)组成的组中的至少1种。锂合金中的Mg的含量为10质量%以下。锂合金中的Na和Ca的总含量为0.02质量%以下。锂合金中,Mg以及选自由Na和Ca组成的组中的至少1种混合存在。

[0024] 通过在锂合金中包含Mg,负极的强度变大,可抑制由放电时正极的膨胀所引起的负极的局部缺损或断裂,可抑制由强度降低所引起的容量降低。另外,通过在锂合金中包含Mg,可抑制负极与电解液的副反应,可抑制由该副反应所引起的容量降低。该副反应容易在高温环境下发生。若增大锂合金中的Mg含量,则由含有Mg所带来的强度改善和副反应抑制的效果变大,但负极中所占的Li量(Li绝对量)减少,容量降低。

[0025] 与此相对,本公开中,通过在包含Mg的锂合金中包含微量的Na和/或Ca,从而锂合金中的Mg的分散性改善,由此能够以少量的Mg有效地抑制强度降低和副反应所致的容量降低。锂合金中的Mg含量为10质量%以下的情况下,能够抑制负极中所占的Li量(Li绝对量)的减少所致的容量降低。锂合金中的Na和Ca的总含量为0.02质量%以下的情况下,能够抑制负极中所占的Li量(Li绝对量)的减少所致的容量降低。微量的Na和/或Ca固溶于锂合金中而容易均匀地分散,能够稳定且有效地有助于Mg的分散性改善。

[0026] 因此,在初始和长期保存后的任意一种情况下均可以得到高容量,能够大幅降低保存后的容量劣化率。

[0027] (负极)

[0028] 负极中使用的锂合金例如为箔状(片状)。从高容量化的观点出发,锂合金中的Li

的含量例如可以为90质量%以上,也可以为95质量%以上。该锂合金包含Mg且包含选自由Na和Ca组成的组中的至少一者。

[0029] 锂合金中的Mg含量为10质量%以下,可以为0.01质量%以上(或0.03质量%以上)且8质量%以下,也可以为0.05质量%以上(或0.1质量%以上)且6质量%以下(或5质量%以下)。

[0030] 锂合金中的Na和Ca的总含量为0.02质量%以下,可以为0.002质量%以上且0.02质量%以下,也可以为0.002质量%以上且0.019质量%以下。

[0031] 锂合金中的Na含量(或Ca含量)可以为0.0001质量%以上,可以为0.0005质量%以上,也可以为0.0025质量%以上。另外,锂合金中的Na含量(或Ca含量)可以为0.015质量%以下,可以为0.012质量%以下,也可以为0.010质量%以下。

[0032] 锂合金可以包含Li、Mg、Na和Ca以外的其他金属元素。作为其他金属元素,可列举出Al、Sn、Ni、Pb、In、K、Fe、Si等。从放电容量的确保、内阻的稳定化的观点出发,锂合金中所含的锂以外的金属元素的整体含量优选为0.05质量%以上且15质量%以下(或10质量%以下)。

[0033] 锂合金的各元素的含量通过电感耦合等离子体(ICP)发射光谱分析法或原子吸收光谱分析法(AAS)而求出。

[0034] (非水电解液的添加剂)

[0035] 非水电解液优选包含选自由环状酰亚胺化合物、苯二甲酸酯化合物和异氰酸酯化合物组成的组中的至少1种添加剂。在非水电解液包含上述添加剂的情况下,可以在包含Mg的锂合金(负极)的表面形成包含来自锂合金的Mg和来自添加剂的成分的复合覆膜。该覆膜的化学稳定性优异,且该覆膜包含来自锂合金的Mg,因此可改善负极对于非水电解液的润湿性,可降低负极的电阻。通过该覆膜,更容易均匀地进行负极表面中的Li的消耗。另外,通过锂合金还包含Na和Ca中的至少一者,Mg更均匀地分散,在负极整体中的均匀性进一步改善。因此,容易稳定地形成上述覆膜。其结果,容易进一步抑制容量降低。

[0036] 非水电解液中的添加剂的含量例如为0.01质量%以上且5质量%以下。需要说明的是,非水电解液中的添加剂的含量是添加剂相对于非水电解液整体的质量比(百分率)。例如,在电池刚刚制造后(或制备非水电解液时),非水电解液中的添加剂的含量期望为上述范围内。与此相对,在从刚刚制造后经过一定期间的电池中,添加剂的一部分在覆膜的形成时被消耗,非水电解液中的添加剂的含量也可以是小于上述范围的值。在此情况下,即使非水电解液中的添加剂的含量为少量(例如接近检测限的值),也可确认到添加剂所带来的上述效果。对于后述的环状酰亚胺化合物等各种化合物的含量,情况相同。

[0037] (环状酰亚胺化合物)

[0038] 作为环状酰亚胺化合物,例如可列举出环状的二酰基胺化合物。环状酰亚胺化合物可以具有二酰基胺环(以下,也称为酰亚胺环)。酰亚胺环中也可以缩合有其他环(以下,也称为第2环。)。环状酰亚胺化合物在非水电解液中,可以以酰亚胺的状态包含,也可以以阴离子或盐的形态包含。在非水电解液中以酰亚胺的状态包含环状酰亚胺化合物的情况下,可以以具有游离的NH基的形态包含,也可以以叔胺的形态包含。

[0039] 作为第2环,可列举出芳香环、饱和或不饱和脂肪族环等。第2环上也可以包含至少1个杂原子。作为杂原子,可列举出氧原子、硫原子和氮原子等。

[0040] 作为环状酰亚胺化合物,例如可列举出脂肪族二羧酸酰亚胺化合物、具有第2环的环状酰亚胺化合物等。作为脂肪族二羧酸酰亚胺化合物,例如可列举出琥珀酰亚胺等。作为具有第2环的环状酰亚胺化合物,可列举出芳香族或脂环族二羧酸的酰亚胺化合物等。芳香族二羧酸或脂环族二羧酸例如可列举出在构成环的相邻的2个原子上分别具有羧基的物质。作为具有第2环的环状酰亚胺化合物,例如可列举出邻苯二甲酰亚胺、邻苯二甲酰亚胺的氢化物。作为邻苯二甲酰亚胺的氢化物,可列举出环己-3-烯-1,2-二甲酰亚胺、环己烷-1,2-二甲酰亚胺等。

[0041] 酰亚胺环也可以为在酰亚胺的氮原子上具有取代基的N-取代酰亚胺环。作为这样的取代基,可列举出羟基、烷基、烷氧基、卤素原子等。作为烷基,例如可列举出C1~C4的烷基,可以为甲基、乙基等。作为烷氧基,例如可列举出C1~C4的烷氧基,可以为甲氧基、乙氧基等。作为卤素原子,可列举出氯原子、氟原子等。

[0042] 环状酰亚胺化合物优选自由邻苯二甲酰亚胺和N-取代邻苯二甲酰亚胺组成的组中的至少1种。作为N-取代邻苯二甲酰亚胺的氮原子上的取代基,可以选自对于N-取代酰亚胺环所示例的取代基。N-取代邻苯二甲酰亚胺例如优选包含选自自由N-羟基邻苯二甲酰亚胺、N-(2-羟基乙基)邻苯二甲酰亚胺、N-(环己基硫代)邻苯二甲酰亚胺和N-(苯基硫代)邻苯二甲酰亚胺组成的组中的至少1种。邻苯二甲酰亚胺和/或N-取代邻苯二甲酰亚胺可以占环状酰亚胺化合物的50质量%以上、进而也可以占70质量%以上或90质量%以上。

[0043] 非水电解液可以包含1种环状酰亚胺化合物,也可以包含2种以上。非水电解液中的环状酰亚胺化合物的含量可以为1质量%以下,可以为0.001质量%以上且1质量%以下,也可以为0.001质量%以上且0.8质量%以下。

[0044] (苯二甲酸酯化合物)

[0045] 苯二甲酸酯化合物包含苯二甲酸酯及其衍生物。衍生物可以具有与源自苯二甲酸的芳香环结合的取代基。作为这样的取代基,可列举出羟基、烷基、烷氧基、卤素原子等。作为烷基,例如可列举出C1~C4的烷基,可以为甲基、乙基等。作为烷氧基,例如可列举出C1~C4的烷氧基,可以为甲氧基、乙氧基等。作为卤素原子,可列举出氯原子、氟原子等。

[0046] 苯二甲酸酯化合物可以为苯二甲酸单酯化合物,但从所生成的覆膜容易保护Li合金表面这样的观点出发,期望为苯二甲酸二酯化合物。作为与苯二甲酸(或其衍生物)构成酯的醇,期望为C1~C20(优选为C1~C6)的饱和或不饱和的脂肪族醇。

[0047] 作为苯二甲酸二酯化合物的具体例,可列举出苯二甲酸二甲酯、苯二甲酸二乙酯、苯二甲酸二烯丙酯、苯二甲酸二丁酯、苯二甲酸二异丁酯、苯二甲酸双(2-乙基己基)酯等。这些可以单独使用,也可以组合使用2种以上。苯二甲酸二酯化合物可以占苯二甲酸酯化合物的50质量%以上、进而也可以占70质量%以上或90质量%以上。

[0048] 非水电解液可以包含1种苯二甲酸酯化合物,也可以包含2种以上。非水电解液中的苯二甲酸酯化合物的含量可以为1质量%以下,也可以为0.1质量%以上且1质量%以下。

[0049] (异氰酸酯化合物)

[0050] 异氰酸酯化合物例如具有至少1个异氰酸酯基和C1~C20的脂肪族烃基或C6~C20的芳香族烃基。构成异氰酸酯化合物的脂肪族烃基和芳香族烃基可以具有取代基。取代基只要是能够稳定存在的基团即可,例如,可以为卤素原子,也可以为腈基。脂肪族基可以为脂环式脂肪族基,也可以为直链状或支链状的脂肪族基。芳香族烃基为具有1个以上芳香环

的烃基,也可以为芳香环与脂肪族基连接的基团。

[0051] 异氰酸酯化合物可以为具有1个异氰酸酯基的单异氰酸酯化合物,但期望为具有2个异氰酸酯基的二异氰酸酯化合物。认为二异氰酸酯化合物生成化学稳定性比单异氰酸酯化合物更高的复合覆膜,生成电阻比三异氰酸酯更低的复合覆膜。另外,二异氰酸酯化合物即使少量,形成复合覆膜的能力也高,在电池内的稳定性优异。

[0052] 作为二异氰酸酯化合物的具体例,可列举出 $\text{OCN-C}_n\text{H}_{2n}\text{-NCO}$ (n 为1~10的整数。)所示的化合物(例如,六亚甲基二异氰酸酯)、具有脂环式二基的化合物(例如,1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、双环[2.2.1]庚烷-2,5-二基双(甲基异氰酸酯)、双环[2.2.1]庚烷-2,6-二基双(甲基异氰酸酯)、异佛尔酮二异氰酸酯)、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、己基异氰酸酯等。这些当中,优选自由六亚甲基二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷和异佛尔酮二异氰酸酯组成的组中的至少1种。这些可以占异氰酸酯化合物的50质量%以上、进而可以占70质量%以上或90质量%以上。

[0053] 在非水电解液中添加二异氰酸酯化合物时,在电池内(非水电解液中)二异氰酸酯化合物彼此反应,可以形成异氰脲酸酯体、脲体、缩二脲体。因此,在将电池分解并进行非水电解液的分析时,有时检测出源自二异氰酸酯化合物的异氰脲酸酯体、脲体、缩二脲体。

[0054] 非水电解液可以包含1种异氰酸酯化合物,也可以包含2种以上。非水电解液中的异氰酸酯化合物的含量可以为3质量%以下,可以为0.01质量%以上且2质量%以下,也可以为0.01质量%以上且1.5质量%以下。

[0055] 非水电解液(添加剂)的分析例如可以使用液相色谱质谱分析法(LC/MS)、气相色谱质谱分析法(GC/MS)。可以进行核磁共振分析(NMR)、红外吸收光谱分析(IR)、质谱分析(MS)以及紫外分光分析(UV)。

[0056] 以下,对本公开的锂一次电池进行更具体地说明。

[0057] [锂一次电池]

[0058] (正极)

[0059] 正极包含选自由二氧化锰和氟化石墨组成的组中的至少1种作为正极活性物质。在使用该正极时,有利于改善初始和长期保存后的容量。作为二氧化锰,可适宜使用电解二氧化锰。包含二氧化锰的正极表现出较高的电压,在改善放电特性(脉冲放电特性)的方面是有利的。二氧化锰可以为包含多种晶体状态的混晶状态。正极可以包含二氧化锰以外的锰氧化物。作为二氧化锰以外的锰氧化物,可列举出 MnO 、 Mn_3O_4 、 Mn_2O_3 、 Mn_2O_7 等。正极中所含的锰氧化物的主成分优选为二氧化锰。此处所谓的主成分是指二氧化锰在锰氧化物中所占的比例为50质量%以上。二氧化锰在锰氧化物中所占的比例可以为70质量%以上,也可以为90质量%以上。

[0060] 假设对于包含上述的锂合金的负极在使用二硫化铁(或三硫化锑)作为正极活性物质的情况下,在长期保存后容量有时会降低。据推测有如下影响:Fe(或Sb)和S从包含二硫化铁(或三硫化锑)的正极中溶出,与负极(锂合金)中的Mg发生副反应;以及伴随该副反应在负极表面形成包含Fe(或Sb)和S的覆膜,由该覆膜导致负极反应不均匀化。

[0061] 正极可以包含含有正极活性物质、粘结剂、导电剂等的正极合剂。作为粘结剂,例如可列举出聚四氟乙烯等氟树脂、橡胶颗粒、丙烯酸类树脂。作为导电剂,例如可列举出导

电性碳材料。作为导电性碳材料,例如可列举出天然石墨、人造石墨、炭黑、碳纤维。

[0062] 正极还可以包含保持正极合剂的正极集电体。作为正极集电体的材质,例如可列举出不锈钢、铝、钛等。

[0063] 在硬币形电池的情况下,可以将截面为L字型的环状的正极集电体安装于正极合剂颗粒而构成正极,也可以仅由正极合剂颗粒构成正极。正极合剂颗粒例如可以通过将在正极活性物质等中加入适量的水而制备的湿润状态的正极合剂进行压缩成型并干燥而得到。

[0064] 在圆筒形电池的情况下,可以使用具备片状的正极集电体和保持于正极集电体的正极合剂层正极。作为片状的正极集电体,优选有孔的集电体。作为有孔的集电体,可列举出多孔金属网、网、冲孔金属等。正极合剂层例如可以通过将上述的湿润状态的正极合剂涂布于片状的正极集电体的表面或填充于正极集电体中、沿厚度方向进行加压并干燥而得到。

[0065] (负极)

[0066] 负极包含上述的锂合金。锂合金根据锂一次电池的形状、尺寸、规格性能等成型为任意的形状和厚度。由于锂合金包含Mg,在放电末期残留有强度比较高的Mg,因此负极可以不使用铜箔那样的集电体而仅使用锂合金片(箔)来构成负极。包含Mg的锂合金中,放电末期的负极的局部缺损或断裂得到抑制,能够毫无保留地有效使用负极中的Li。

[0067] 在硬币形电池的情况下,也可以将带状的锂合金冲切成圆板状的锂合金用于负极。在圆筒形电池的情况下,也可以将片状的锂合金用于负极。片材例如通过挤出成型而得到。更具体地说,在圆筒形电池中,使用具备具有长度方向和宽度方向的形状的锂合金箔等。

[0068] (非水电解液)

[0069] 非水电解液例如包含非水溶剂和锂盐。非水电解液中所含的锂离子的浓度(锂盐的总计浓度)例如为0.2mol/L以上且2.0mol/L以下,也可以为0.3mol/L以上且1.5mol/L以下。

[0070] 作为非水溶剂,可列举出通常可用于锂一次电池的非水电解液中的有机溶剂。作为非水溶剂,可列举出醚、酯、碳酸酯等。作为非水溶剂,可以使用二甲醚、 γ -丁内酯、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚乙酯(EC)、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、1,2-二甲氧基乙烷(DME)、1,2-二乙氧基乙烷、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯等。非水电解液可以包含一种非水溶剂,也可以包含两种以上的非水溶剂。

[0071] 从改善锂一次电池的放电特性的观点出发,非水溶剂优选包含沸点高的环状碳酸酯和即使在低温下粘度也低的链状醚。环状碳酸酯优选包含选自PC和EC组成的组中的至少一种,特别优选PC。链状醚优选包含DME。

[0072] 作为锂盐,例如可列举出锂一次电池中用作溶质的锂盐。作为这样的锂盐,例如可列举出 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiRaSO_3 (Ra为碳数1~4的氟代烷基)、 LiFSO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{Rb})(\text{SO}_2\text{Rc})$ (Rb和Rc各自独立地为碳数1~4的氟代烷基)、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})(\text{POF}_2)$ 、 LiPO_2F_2 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 。其中,从对包含Mg的锂合金的稳定性的观点出发,优选选自 LiCF_3SO_3 、 LiBF_4 和 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 组成的组中的至少1种。非水电解液可以包含一种这些锂盐,也可以包含两种以上。

[0073] 非水电解液可以还包含上述添加剂以外的其他成分。作为上述添加剂以外的其他成分,可列举出丙烷磺内酯、丙烯磺内酯、亚硫酸亚乙酯、3,2-二噁唑噻吩-2,2-二氧化物、碳酸亚乙烯酯、碳酸乙炔亚乙酯、氟代碳酸亚乙酯、己二腈、琥珀腈、琥珀酸酐等。其他成分可以为锂盐,也可以能够产生锂离子。

[0074] (分隔件)

[0075] 锂一次电池通常具备夹设于正极与负极之间的分隔件。作为分隔件,可以使用由对锂一次电池的内部环境具有耐性的绝缘性材料形成的多孔片。具体而言,可列举出合成树脂制的非织造布、合成树脂制的微多孔膜、或它们的层叠体等。

[0076] 作为非织造布中使用的合成树脂,例如可列举出聚丙烯、聚苯硫醚、聚对苯二甲酸丁二醇酯等。作为微多孔膜中使用的合成树脂,例如可列举出聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物等聚烯烃树脂等。微多孔膜根据需要也可以含有无机颗粒。

[0077] 分隔件的厚度例如为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下。

[0078] 锂一次电池的结构没有特别限定。锂一次电池可以为具备将圆板状的正极和圆板状的负极隔着分隔件层叠而构成的层叠型电极组的硬币形电池。也可以为具备将带状的正极和带状的负极隔着分隔件卷绕成螺旋状而构成的卷绕型电极组的圆筒形电池。

[0079] 图1示出将本公开的一实施方式的锂一次电池的一部分作为截面的主视图。锂一次电池10中,将正极1和负极2隔着分隔件3卷绕而成的电极组与非水电解液(未图示)一起收纳于电池外壳9中。在电池外壳9的开口部安装有封口板8。封口板8上连接有与正极1的集电体1a连接的正极引线4。与负极2连接的负极引线5跟电池外壳9连接。另外,在电极组的上部和下部分别配置有上部绝缘板6、下部绝缘板7以防止内部短路。

[0080] 《附录》

[0081] 通过以上的实施方式的记载,公开以下的技术。

[0082] (技术1)

[0083] 一种锂一次电池,其具备正极、负极和非水电解液,

[0084] 前述正极包含选自自由二氧化锰和氟化石墨组成的组中的至少1种,

[0085] 前述负极包含锂合金,

[0086] 前述锂合金包含镁和选自自由钠和钙组成的组中的至少1种,

[0087] 前述锂合金中的前述镁的含量为10质量%以下,

[0088] 前述锂合金中的前述钠和前述钙的总含量为0.02质量%以下。

[0089] (技术2)

[0090] 根据技术1所述的锂一次电池,其中,前述锂合金中的前述镁的含量为0.01质量%以上且8质量%以下。

[0091] (技术3)

[0092] 根据技术1或2所述的锂一次电池,其中,前述锂合金中的前述钠和前述钙的总含量为0.002质量%以上且0.019质量%以下。

[0093] (技术4)

[0094] 根据技术1~3中任一项所述的锂一次电池,其中,前述非水电解液包含选自自由环状酰亚胺化合物、苯二甲酸酯化合物和异氰酸酯化合物组成的组中的至少1种添加剂。

[0095] (技术5)

[0096] 根据技术4所述的锂一次电池,其中,前述环状酰亚胺化合物包含选自由邻苯二甲酰亚胺和N-取代邻苯二甲酰亚胺组成的组中的至少1种。

[0097] (技术6)

[0098] 根据技术5所述的锂一次电池,其中,前述N-取代邻苯二甲酰亚胺包含选自由N-羟基邻苯二甲酰亚胺、N-(2-羟基乙基)邻苯二甲酰亚胺、N-(环己基硫代)邻苯二甲酰亚胺和N-(苯基硫代)邻苯二甲酰亚胺组成的组中的至少1种。

[0099] (技术7)

[0100] 根据技术4~6中任一项所述的锂一次电池,其中,前述非水电解液中的前述环状酰亚胺化合物的含量为1质量%以下。

[0101] (技术8)

[0102] 根据技术4~7中任一项所述的锂一次电池,其中,前述苯二甲酸酯化合物包含苯二甲酸二酯化合物。

[0103] (技术9)

[0104] 根据技术8所述的锂一次电池,其中,前述苯二甲酸二酯化合物包含苯二甲酸二甲酯。

[0105] (技术10)

[0106] 根据技术4~9中任一项所述的锂一次电池,其中,前述非水电解液中的前述苯二甲酸酯化合物的含量为1质量%以下。

[0107] (技术11)

[0108] 根据技术4~10中任一项所述的锂一次电池,其中,前述异氰酸酯化合物包含二异氰酸酯化合物。

[0109] (技术12)

[0110] 根据技术11所述的锂一次电池,其中,前述二异氰酸酯化合物包含选自由六亚甲基二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷和异佛尔酮二异氰酸酯组成的组中的至少1种。

[0111] (技术13)

[0112] 根据技术4~12中任一项所述的锂一次电池,其中,前述非水电解液中的前述异氰酸酯化合物的含量为3质量%以下。

[0113] [实施例]

[0114] 以下,基于实施例和比较例对本公开具体进行说明,但本公开不限于以下的实施例。

[0115] 《实施例1~8、比较例1~11》

[0116] (正极的制作)

[0117] 在正极活性物质100质量份中加入作为导电剂的科琴黑5质量份、作为粘结剂的聚四氟乙烯5质量份和适量的纯水进行混炼,制备湿润状态的正极合剂。正极活性物质使用电解二氧化锰(MnO_2)、氟化石墨($(\text{CF})_n$)或二硫化铁(FeS_2)。

[0118] 接着,将正极合剂填充于由不锈钢(SUS444)制的厚度0.1mm的多孔金属网形成的正极集电体中,制作正极前体。然后,使正极前体干燥,利用辊式压制进行压延,裁切成纵3.5cm和横20cm的尺寸,由此得到正极。接着,将所填充的正极合剂的一部分剥离,将SUS444

制的正极引线的一端部电阻焊接至使正极集电体露出的部分。

[0119] (负极的制作)

[0120] 将锂合金箔(厚度250 μm)裁切成纵3.7cm和横22cm的尺寸,由此得到负极。通过压接将镍制的负极引线的一端部连接于负极的规定位置。锂合金箔使用Mg、Na和Ca的含量分别为表1所示的值的锂合金箔。锂合金的Mg等的含量通过ICP发射光谱分析或原子吸收光谱分析而求出,锂合金的Mg等的含量一栏中的“-”表示通过ICP发射光谱分析或原子吸收光谱分析而未检测出Mg等。

[0121] (电极组的制作)

[0122] 通过将正极和负极隔着分隔件进行卷绕,由此制作电极组。分隔件使用厚度25 μm 的聚丙烯制的微多孔膜。

[0123] (非水电解液的制备)

[0124] 将 LiCF_3SO_3 以0.5mol/L的浓度溶解于PC与EC与DME的混合溶剂(体积比3:2:5)中,制备非水电解液。

[0125] (锂一次电池的组装)

[0126] 将电极组收纳于兼具负极端子的圆筒形状的电池外壳中。电池外壳使用铁制外壳(外径17mm、高度45.5mm)。接着,在电池外壳内注入非水电解液后,使用兼具正极端子的金属制的封口板将电池外壳的开口部封闭。将正极引线的另一端部连接于封口板,将负极引线的另一端部连接于电池外壳的内底面。如此制作锂一次电池。需要说明的是,表1中的A1~A8为实施例1~8的电池。B1~B11为比较例1~11的电池。

[0127] 对于得到的实施例和比较例的各电池,组装后在45 $^{\circ}\text{C}$ 的气氛下进行3天熟化,进行以下的评价。

[0128] [评价]

[0129] (初始容量)

[0130] 对于熟化后的电池,在20 $^{\circ}\text{C}$ 的环境下以2.5mA进行恒定电流放电直至电池电压达到0.9V。测定此时的放电时间,求出初始容量。

[0131] (保存后容量)

[0132] 将熟化后的电池在85 $^{\circ}\text{C}$ 的环境下保存3个月。对于保存后的电池,在20 $^{\circ}\text{C}$ 的环境下以2.5mA进行恒定电流放电直至电池电压达到0.9V。测定此时的放电时间,求出保存后容量。

[0133] (保存后的容量劣化率)

[0134] 使用上述求出的初始容量和保存后容量,根据下式求出保存后的容量劣化率。

[0135] 保存后的容量劣化率(%) = {1 - (保存后容量/初始容量)} \times 100

[0136] 将评价结果示于表1。需要说明的是,表1中的初始容量和保存后的容量表示为将比较例1的电池B1的初始容量设为100时的相对值(指数)。

[0137] [表1]

Li 一次 电池	正极活性 物质	Li合金（负极活性物质）				评价		
		Mg 含量 (质量%)	Na 含量 (质量%)	Ca 含量 (质量%)	Na + Ca 含量 (质量%)	初始 容量 (指数)	保存后 容量 (指数)	保存后 容量劣化率 (%)
A1	MnO ₂	0.5	0.0014	0.0031	0.0045	117	107	8.5
A2	MnO ₂	0.03	0.0015	0.0011	0.0026	108	98	9.3
A3	MnO ₂	2.0	0.0032	0.0051	0.0083	119	110	7.6
A4	MnO ₂	5.0	0.0062	0.0058	0.0120	121	112	7.4
A5	MnO ₂	7.0	0.0077	—	0.0047	118	107	9.3
A6	MnO ₂	7.0	—	0.0062	0.0062	118	108	8.5
A7	MnO ₂	10.0	0.0089	0.0098	0.0187	115	104	9.6
[0138] A8	(CF) _n	3.0	0.0043	0.0082	0.0125	111	101	9.0
B1	MnO ₂	0.5	—	—	—	100	89	11.0
B2	MnO ₃	1.0	—	—	—	105	93	11.4
B3	MnO ₂	2.0	—	—	—	104	91	12.5
B4	MnO ₂	5.0	—	—	—	101	88	12.9
B5	MnO ₂	5.0	0.0112	0.0113	0.0225	97	89	8.2
B6	MnO ₂	5.0	0.0223	—	0.0223	95	86	9.5
B7	MnO ₂	5.0	—	0.0252	0.0252	97	89	8.2
B8	MnO ₂	12.0	0.0062	0.0059	0.0121	94	82	12.8
B9	MnO ₂	—	—	—	—	94	77	18.1
B10	MnO ₂	—	0.0044	0.0055	0.0099	94	76	19.1
B11	FeS ₂	0.5	0.0038	0.0077	0.0115	112	69	38.4

[0139] 电池A1~A7与电池B1~B8相比,初始和保存后的容量大,容量劣化率小,高温保存后的容量降低得到了抑制。正极活性物质使用氟化石墨的电池A8中,也是初始和保存后的容量大,容量劣化率小。正极活性物质使用二硫化铁的电池B11中,保存后的容量大幅降低,容量劣化率大幅增大。

[0140] 电池A1~A7与电池B1~B4进行比较时,Li-Mg合金中包含微量的Na和Ca中的至少一者的电池A1~A7与电池B1~B4相比,初始和保存后的容量大,容量劣化率小。

[0141] 正极活性物质为二氧化锰、Li合金中的Mg含量为0.5质量%的电池A1与电池B1进行比较时,电池A1和电池B1的容量劣化率分别为8.5%和11.0%。电池A1相对于电池B1的容量劣化率的改善幅度约为23%。电池A1相对于电池B1的容量劣化率的改善幅度通过 $\{(11.0-8.5)/11.0\} \times 100$ 而算出。

[0142] 在Li合金不包含Mg的情况下,即使Li合金中包含微量的Na和Ca,初始和保存后的容量也小,容量劣化率未得到改善(B9、B10)。

[0143] 在Li合金中的Mg的含量大于10质量%的情况下,初始和保存后的容量小,容量劣化率增大(B8)。在Li合金中的Na和Ca的总含量大于0.02质量%的情况下,初始和保存后的容量降低(B5~B7)。

[0144] 根据以上的结果,可知:在锂合金包含10质量%以下的Mg的情况下,通过在锂合金中包含微量的Na和Ca中的至少一者,从而可以得到初始和保存后的容量大、容量劣化率小的电池。

[0145] 《实施例9~17》

[0146] 负极的制作中,锂合金箔使用Mg、Na和Ca的含量分别为表2所示的值的锂合金箔。

非水电解液的制备中,根据需要,非水电解液中进而包含添加剂。添加剂使用表2所示的化合物。非水电解液中的添加剂的含量(质量%)为表2所示的值。

[0147] 除上述以外,与实施例1的电池A1同样地制作实施例9~17的电池A9~A17,进行评价。

[0148] 将评价结果示于表2。需要说明的是,表2中的初始容量和保存后的容量表示为将比较例1的电池B1的初始容量设为100时的相对值(指数)。

[0149] [表2]

[0150]

Li 一次 电池	正极 活性物质	Li合金（负极活性物质）				电解液的添加剂			评价		
		Mg 含量 (质量%)	Na 含量 (质量%)	Ca 含量 (质量%)	Na+Ca 含量 (质量%)	化合物	含量	初始 容量 (指数)	保存后 容量 (指数)	保存后 容量 劣化率 (%)	
A9	MnO ₂	1.0	0.0050	0.0061	0.0111	—	—	118	108	8.5	
A10	MnO ₂	1.0	0.0050	0.0061	0.0111	邻苯二甲酰亚胺	0.5	118	111	5.9	
A11	MnO ₂	1.0	0.0050	0.0061	0.0111	N-羟基邻苯二甲酰亚胺	0.5	117	110	6.0	
A12	MnO ₂	1.0	0.0050	0.0061	0.0111	N-(2-羟基乙基)邻苯二甲酰亚胺	0.5	118	111	5.9	
A13	MnO ₂	1.0	0.0050	0.0061	0.0111	N-(苯基硫代)邻苯二甲酰亚胺	0.5	116	109	6.0	
A14	MnO ₂	1.0	0.0050	0.0061	0.0111	六亚甲基二异氰酸酯	1.0	120	113	5.8	
A15	MnO ₂	1.0	0.0050	0.0061	0.0111	1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷	1.0	120	113	5.8	
A16	MnO ₂	1.0	0.0050	0.0061	0.0111	异佛尔酮二异氰酸酯	1.0	119	111	6.7	
A17	MnO ₂	1.0	0.0050	0.0061	0.0111	邻苯二甲酸二甲酯	1.0	113	106	6.2	

[0151] 电池A9~A17的初始和保存后的容量均大,容量劣化率均小。非水电解液中包含添加剂的电池A10~A17中,容量劣化率进一步降低。

[0152] 产业上的可利用性

[0153] 本公开的锂一次电池例如可适宜地用作各种仪表(例如,电、自来水、煤气等的智能仪表)的主电源、存储器电源。

[0154] 关于目前的优选的实施方式,对本发明进行了说明,但不限定性解释这样的公开。各种变形和改变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应是显而易见的。因此,应解释为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,包括全部变形和改变。

[0155] 附图标记说明

[0156] 1:正极、1a:正极集电体、2:负极、3:分隔件、4:正极引线、5:负极引线、6:上部绝缘板、7:下部绝缘板、8:封口板、9:电池外壳、10:锂一次电池

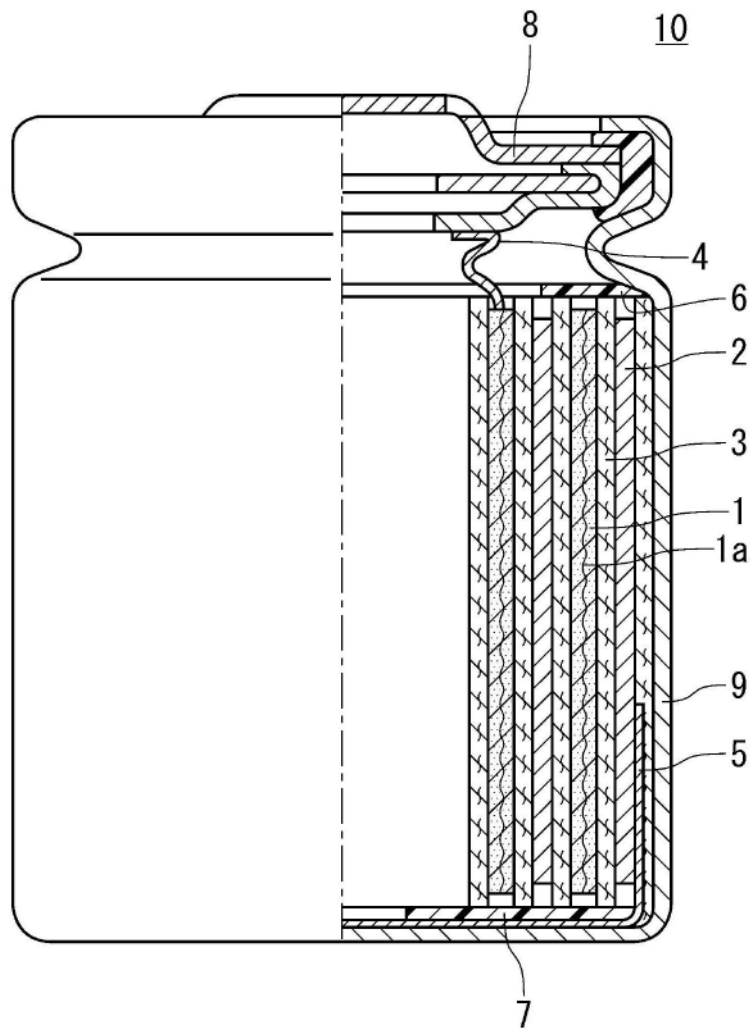


图1