



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119522500 A

(43) 申请公布日 2025. 02. 25

(21) 申请号 202380053329.1

(22) 申请日 2023.06.29

(30) 优先权数据

2022-119832 2022.07.27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.01.13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/024249 2023.06.29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/024385 JA 2024.02.01

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本

(72) 发明人 井上薰

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理师 张志明 王磊

(51) Int.Cl.

H01M 10/0587 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/58 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

H01M 50/586 (2006.01)

H01M 50/595 (2006.01)

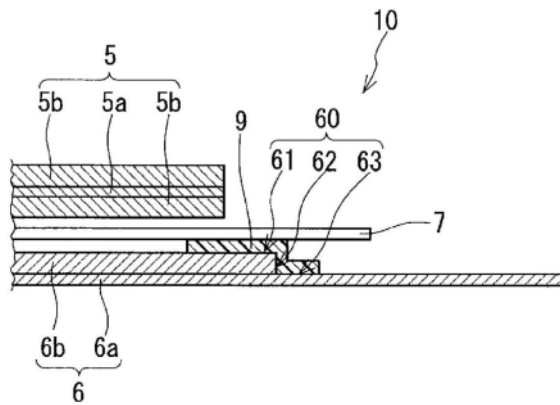
权利要求书1页 说明书12页 附图3页

(54) 发明名称

非水电解质二次电池

(57) 摘要

本公开的非水电解质二次电池具备包含正极(5)、负极(6)和隔膜(7)且具有卷绕结构的电极组。电极组满足选自(A)和(B)中的至少一种结构:(A)电极组还包含具有绝缘性的保护带(9),保护带(9)在负极(6)的长度方向上的至少一个端部,接合在从负极活性物质层(6b)的与隔膜(7)相对的面起经由负极活性物质层(6b)的端面到达负极集电体(6a)的露出部分的区域(60), (B)电极组还包含具有绝缘性的保护带,该保护带在负极(6)的与正极(5)的正极引线部相对的区域,接合在负极活性物质层(6b)的与隔膜(7)相对的面,保护带(9)的基材是施加50kg/cm²的载荷时的压缩变形率为30%以上且50%以下的树脂系微多孔膜。



1. 一种非水电解质二次电池,具备电极组和非水电解质,
所述电极组包含正极、负极、以及配置于所述正极与所述负极之间的隔膜,并且具有卷绕结构,

所述负极包含负极集电体和负极活性物质层,

所述电极组满足选自以下的A和B中的至少一种结构,

A:所述电极组还包含具有绝缘性的保护带,所述保护带在所述负极的长度方向上的至少一个端部,接合在从所述负极活性物质层的与所述隔膜相对的面起经由所述负极活性物质层的端面到达所述负极集电体的露出部分的区域,

B:所述电极组还包含具有绝缘性的保护带,所述保护带在所述负极的与所述正极的正极引线部相对的区域,接合在所述负极活性物质层的与所述隔膜相对的面,

所述保护带的基材是施加 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ 的载荷时的压缩变形率为30%以上且50%以下的树脂系微多孔膜。

2. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池,

所述树脂系微多孔膜是聚烯烃树脂制的微多孔膜。

3. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池,

所述树脂系微多孔膜包含选自聚苯硫醚和聚酰亚胺中的至少一者。

4. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池,

所述保护带还包含配置在所述基材上的含无机材料的多孔质层。

5. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池,

所述负极活性物质层包含Si系活性物质作为负极活性物质。

6. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池,

所述保护带还包含设置在所述基材的至少一个面上的粘接剂层。

非水电解质二次电池

技术领域

[0001] 本公开涉及非水电解质二次电池。

背景技术

[0002] 在锂离子二次电池等非水电解质二次电池中,例如使用将正极和负极以在正极与负极之间配置由树脂制的微多孔膜等构成的隔膜的方式重叠,并将其卷绕成螺旋状而得到的电极组。在具有这样的卷绕结构的电极组中,例如为了抑制在卷绕时局部加压力变大的部分的短路,采用在加压力变大的部分配置绝缘带来防止由正极与负极的接触引起的短路的结构。

[0003] 例如,专利文献1中,为了提供尽量不增大电极组的厚度且不易产生内部短路的电池,公开了在能够通过一处绝缘来防止多处短路的位置配置绝缘带的结构。具体而言,专利文献1公开了一种具备电极组的电池,在从负极的涂布有负极活性物质的部分的端部露出负极芯体的部分的与正极相对的部分上粘贴绝缘带,并且在将电极组的卷绕中心与绝缘带连结的延长线上,正极集电接片(tab)与露出的正极芯体导电连接。

[0004] 专利文献2公开了在具有卷绕结构的电极组中,构成电极组的电极板由集电体、活性物质层、固定在未涂布部的电极接片、以及在未涂布部的固定有电极接片的面相反侧上接合的电极绝热板形成。该电极绝热板由复合材料带构成,该复合材料带由形成绝热板的基体的有机材料和分散在有机材料中的无机材料形成。该复合材料带通过含有无机材料,即使在高温下也能够维持隔热和绝缘。

[0005] 在先技术文献

[0006] 专利文献1:日本特许第4245429号公报

[0007] 专利文献2:日本特许第4878800号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的课题

[0009] 本公开提供一种非水电解质二次电池,其能够在电极组的应力集中的部分,降低由混入电极组的异物引起的内部短路的可能性,并且抑制负极中的金属析出。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 本公开提供一种非水电解质二次电池,其具备电极组和非水电解质,

[0012] 所述电极组包含正极、负极、以及配置于所述正极与所述负极之间的隔膜,并且具有卷绕结构,

[0013] 所述负极包含负极集电体和负极活性物质层,

[0014] 所述电极组满足选自以下的(A)和(B)中的至少一种结构:

[0015] (A)所述电极组还包含具有绝缘性的保护带,所述保护带在所述负极的长度方向上的至少一个端部,接合在从所述负极活性物质层的与所述隔膜相对的面起经由所述负极活性物质层的端面到达所述负极集电体的露出部分的区域,

[0016] (B)所述电极组还包含具有绝缘性的保护带,所述保护带在所述负极的与所述正极的正极引线部相对的区域,接合在所述负极活性物质层的与所述隔膜相对的面,

[0017] 所述保护带的基材是施加 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ 的载荷时的压缩变形率为30%以上且50%以下的树脂系微多孔膜。

[0018] 发明的效果

[0019] 根据本公开,能够提供一种非水电解质二次电池,其能够在电极组的应力集中的部分降低由混入电极组的异物引起的内部短路的可能性,并且抑制负极中的金属析出。

附图说明

[0020] 图1是本公开的一个实施方式涉及的非水电解质二次电池的剖视图。

[0021] 图2A是将电极组的卷绕状态局部展开表示的剖视图。

[0022] 图2B是图2A所示的电极组的长度方向上的外周侧的端部的放大剖视图。

[0023] 图3A是表示电极组的卷绕状态和正极引线部的位置的剖视图。

[0024] 图3B是示意性地表示图3A所示的正极引线部的部分的放大剖视图。

具体实施方式

[0025] (成为本公开的基础的见解)

[0026] 在作为非水电解质二次电池的一个例子的锂离子二次电池中,为了使从正极脱离的Li离子与负极活性物质反应或者插入负极活性物质中,使负极活性物质层的面积大于正极活性物质层的面积。例如,在将正极和负极隔着隔膜重叠的状态下,正极合剂层面从负极活性物质层面的外缘伸出的情况下,会在该正极伸出的部位的负极上析出锂。

[0027] 在负极活性物质层的面积比正极活性物质层的面积大的情况下,在电极组中,在负极活性物质层和正极活性物质层相对的区域与负极活性物质和正极活性物质层不相对的区域之间,产生正极的厚度量的台阶差。在此,例如在使用Si系活性物质作为负极活性物质的负极中,Si系活性物质的膨胀大,应力集中在上述台阶差部分。假设在这样的台阶差部分混入异物,异物贯穿隔膜的情况下,会引起内部短路。另外,混入的异物例如可认为是在制造过程中从制造装置的部件(例如金属部件或金属夹具)上,由于磨损等而极少产生的来自上述部件的成分(例如金属成分)的异物。另外,可认为是极少附着在电池部件上的异物。

[0028] 在专利文献1公开的电池中,在具有卷绕结构的电极组中,在从负极的涂布有负极活性物质的部分的端部露出负极芯体的部分的与正极相对的部分粘贴有绝缘带。即、在相当于上述台阶差部分的位置配置有绝缘带。但是,本发明人新发现,即使在上述台阶差部分配置有绝缘带,也会由于负极的膨胀而产生以下问题。由于负极的膨胀,在上述台阶差部分,容易产生正极和负极的位置偏移。假设在该台阶差部分混入异物,即使通过绝缘带捕获异物而抑制了由该异物引起的内部短路,在由于负极的膨胀而在该台阶差部分产生正极和负极的位置偏移的情况下,被捕获的异物也会从绝缘带上脱落。由此,难以防止由异物引起的内部短路。该问题例如在含有Si系活性物质的负极那样膨胀大的负极的情况下特别显著。

[0029] 在专利文献2公开的电池中,在具有卷绕结构的电极组中,在相当于上述台阶差部分的位置配置有作为电极绝热板的复合材料带。但是,与专利文献1公开的电池同样,在上

述台阶差部分混入异物,由于电极的膨胀等而产生电极的位置偏移的情况下,通过上述的复合材料带难以防止由该异物引起的内部短路。

[0030] 因此,需要一种在像上述台阶差部分那样电极组的应力集中的部分中降低由混入的异物引起的内部短路的可能性的技术。另外,即使是能够降低由异物引起的内部短路的可能性的技术,如果是会在负极产生锂析出的技术,则电池的性能本身也会降低。因此,需要一种除了能降低由异物引起的内部短路的可能性之外,还能够抑制锂析出的产生的技术。

[0031] 基于上述见解,本发明人进行了深入研究,结果想到了本公开的非水电解质二次电池,其能够在具有卷绕结构的电极组的应力集中的部分降低由混入电极组的异物引起的内部短路的可能性,并抑制负极中的金属析出。

[0032] 本公开的非水电解质二次电池,具备电极组和非水电解质,电极组包含正极、负极、以及配置于所述正极与所述负极之间的隔膜,并且具有卷绕结构。负极包含负极集电体和负极活性物质层。电极组满足选自以下的(A)和(B)中的至少一种结构:

[0033] (A)所述电极组还包含具有绝缘性的保护带,所述保护带在所述负极的长度方向上的至少一个端部,接合在从所述负极活性物质层的与所述隔膜相对的面起经由所述负极活性物质层的端面到达所述负极集电体的露出部分的区域,

[0034] (B)所述电极组还包含具有绝缘性的保护带,所述保护带在所述负极的与所述正极的正极引线部相对的区域,接合在所述负极活性物质层的与所述隔膜相对的面。

[0035] 上述保护带的基材是施加50kg/cm²的载荷时的压缩变形率为30%以上且50%以下的树脂系微多孔膜。在此,施加50kg/cm²的载荷时的压缩变形率通过例如使用万能试验机测定对保护带的基材施加50kg/cm²的载荷时的厚度变化量来求出。即、压缩变形率可以通过下式求出。

[0036] 压缩变形率(%) =

[0037] $\{[(\text{压缩前的厚度}) - (\text{压缩后的厚度})] / (\text{压缩前的厚度})\} \times 100$ 在本公开的非水电解质二次电池中,具有上述特性的保护带设置在选自上述(A)中特定的区域和上述(B)中特定的区域中的至少一个区域。在上述(A)中特定的区域和在上述(B)中特定的区域是电极组的应力容易集中的部分。根据该结构,本公开的非水电解质二次电池在电极组的应力集中的部分,能够降低由混入电极组的异物引起的内部短路的可能性,并且抑制负极中的金属析出。

[0038] 以下,参照附图对本公开的实施方式进行说明。本公开不限于以下的实施方式。

[0039] (实施方式1)

[0040] 图1是本公开的实施方式1涉及的非水电解质二次电池的剖视图。在此,作为本公开的非水电解质二次电池,以锂离子二次电池为例进行说明。

[0041] 锂离子二次电池100具备容器1和电极组4。在容器1中收纳有电极组4。电极组4具有卷绕结构。电极组4具有正极5、负极6和一对隔膜7。即、电极组4是通过将正极5和负极6以在正极5与负极6之间配置隔膜7的方式重叠,并将其卷绕成螺旋状而形成的。在电极组4中浸渗有作为非水电解质的电解液。容器1的开口部被封口板2封塞。正极5具有正极集电体5a和正极活性物质层5b。正极引线5c的一端与正极5连接。正极引线5c的另一端与封口板2的背面连接。在封口板2的周围配置有绝缘填料3。负极6具有负极集电体6a和负极活性物质层

6b。负极引线6c的一端与负极6连接。负极引线6c的另一端与容器1的底面连接。在电极组4的上表面和下表面分别配置有绝缘环8。

[0042] 在本实施方式中,容器1具有负极的极性,封口板2具有正极的极性。但是,也可以是容器1具有正极的极性,封口板2具有负极的极性。

[0043] 图2A是将电极组4的卷绕状态局部展开表示的剖视图。图2B是图2A所示的电极组4的长度方向上的外周侧的端部10的放大剖视图。另外,电极组4的长度方向相当于沿着电极组4的卷绕方向的方向。另外,以下对于负极6的长度方向也是同样的。

[0044] 如图2A和图2B所示,在本实施方式的锂离子二次电池100中,电极组4还包含具有绝缘性的保护带9,该保护带9在负极6的长度方向上的至少一个端部10,接合在从负极活性物质层6b的与隔膜7相对的面61起经由负极活性物质层6b的端面62到达负极集电体6a的露出部分63的区域60上。在此,作为负极6的长度方向上的至少一个端部,示出了在相当于卷绕的电极组4的外周侧的端部设有保护带9的结构示例。另外,也可以在负极6的长度方向的内周侧的端部设有保护带9。

[0045] 保护带9包含基材。保护带的基材是施加 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ 的载荷时的压缩变形率为30%以上且50%以下的树脂系微多孔膜。保护带9的基材的压缩变形率,例如可以通过调整基材的材料、基材的气孔率、基材的细孔径分布、基材的厚度、基材的分子量、基材的机械物性(例如压缩变形屈服应力等)等而实现在30%以上且50%以下的范围内。

[0046] 在本实施方式的锂离子二次电池100中,例如为了使从正极5的正极活性物质脱离的Li离子与负极活性物质反应或者插入负极活性物质,负极活性物质层6b的面积被设计成大于正极活性物质层5b的面积。因此,在电极组4的端部10,在负极活性物质层6b和正极活性物质层5b相对的区域与负极活性物质层6b和正极活性物质层5b不相对的区域之间,产生正极5的厚度量的台阶差。从负极活性物质层6b的与隔膜7相对的面61起经由负极活性物质层6b的端面62到达负极集电体6a的露出的部分63的区域60,成为上述台阶差部分。因此,区域60相当于电极组的应力集中的部分。在这样的区域60配置有包含压缩变形率为30%以上且50%以下的基材的保护带9。根据该结构,即使在该台阶差部分混入异物,并由于负极6的膨胀而在该台阶差部分产生正极5和负极6的位置偏移的情况下,暂时被保护带9捕获的异物也能够以部分埋入保护带9上的状态持续存在,异物的移动得到抑制。因此,本实施方式的锂离子二次电池100,能够在电极组4的应力集中的部分,降低由混入电极组4的异物引起的内部短路的可能性。

[0047] 另外,如上所述,保护带9的基材是树脂系微多孔膜。因此,保护带9具有离子透过性。由于保护带9不会阻碍锂离子向负极活性物质层6b的移动,因此能够抑制在负极6的接合有保护带9的部分及其附近析出锂。

[0048] 保护带9可以仅由上述基材形成。该情况下,保护带9可以通过加热加压或加热而与负极6的区域60接合。另外,作为另一个例子,保护带9还可以包含设置在上述基材的至少一个面上的粘接剂层。通过该结构,保护带的设置变得更简单。粘接剂层可以设置在基材的一面,也可以设置在两面。作为粘接剂层中所含的粘接剂,例如可选择在电解液中膨润而具有离子透过性的粘接剂。作为粘接剂层中所含的粘接剂,例如可以使用丙烯酸系粘接剂、橡胶系粘接剂和有机硅系粘接剂。

[0049] 树脂系微多孔膜例如可以是聚烯烃树脂制的微多孔膜。通过使用聚烯烃树脂制的

微多孔膜作为基材,保护带9能够具有良好的离子透过性。因此,能够更切实地抑制负极6中的锂析出的发生。另外,根据聚烯烃树脂制的微多孔膜,容易实现30%以上且50%以下的压缩变形率。

[0050] 树脂系微多孔膜可以含有选自聚苯硫醚(PPS)和聚酰亚胺(PI)中的至少一者。通过使用选自PPS和PI中的至少一者作为保护带9的基材的材料,能够具有相对于异物的良好的保护性。另外,根据PPS和PI的微多孔膜,容易实现具有30%以上且50%以下的压缩变形率的基材。

[0051] 保护带9还可以包含配置在基材上的含无机材料的多孔质层。通过在基材上设置含无机材料的多孔质层,保护带9的耐热性提高。由此,能够抑制由发热引起的内部短路部位的扩大。

[0052] 保护带9的厚度例如为10 μm 以上且100 μm 以下。根据该结构,能够更切实地抑制负极6中的锂析出的发生,并且能够进一步降低因异物而发生内部短路的可能性。

[0053] 保护带9的基材的压缩变形率可以比隔膜7的施加50 kg/cm^2 的载荷时的压缩变形率大。根据该结构,在负极膨胀的情况下能够更切实地抑制异物的移动,因此能够进一步降低发生内部短路的可能性。

[0054] 作为树脂系微多孔膜,可以使用平均细孔径为0.01 μm ~1 μm 左右的微多孔膜。由此,能够降低因异物发生内部短路的可能性。微多孔膜的平均细孔径是用水银孔隙率计测定细孔分布,由该细孔径分布求出的中值孔径。中值孔径是指体积基准的细孔分布中累积体积等于50%时的细孔径。

[0055] 以下,对保护带9以外的各构成要素进行详细说明。

[0056] 作为正极集电体5a,可以使用由铝、不锈钢、钛、它们的合金等金属材料制作的片材或薄膜。铝及其合金由于价格便宜且容易薄膜化,因此适合作为正极集电体5a的材料。片材或薄膜可以是多孔质,也可以是无孔的。作为片材或薄膜,可以使用金属箔、金属网等。可以在正极集电体5a的表面涂布碳等碳材料作为导电性辅助材料。

[0057] 正极活性物质层5b中所含的正极活性物质只要是能够可逆地吸藏和释放锂离子的材料,就没有特别限定。典型地,可以使用含锂的过渡金属化合物作为正极活性物质。作为含锂的过渡金属化合物,可以举出含有锂以及选自钴、锰、镍、铬、铁和钒中的至少一种元素的复合氧化物。具体而言,可以举出 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{M}_{(1-x)}\text{O}_2$ (M包含选自Co、Mn、Fe、Mg、Ti和Al中的至少一者,x满足 $0.3 \leq x \leq 0.95$)、 LiCrO_2 、 αLiFeO_2 、 LiVO_2 等。

[0058] 正极活性物质层5b可以含有导电助剂、离子导体、粘合剂等其他材料。

[0059] 导电助剂和离子导体用于降低正极5的电阻。作为导电助剂,可以举出碳材料、导电性高分子化合物等。作为碳材料,可以举出碳黑、石墨、乙炔黑、碳纳米管、碳纳米纤维、石墨烯、富勒烯、氧化石墨等。作为导电性高分子化合物,可以举出聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩等。作为离子导体,可以举出凝胶电解质、有机固体电解质、无机固体电解质等。作为凝胶电解质,可以举出聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯等。作为有机固体电解质,可以举出聚环氧乙烷等。作为无机固体电解质,可以举出 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 等。

[0060] 粘合剂用于提高构成正极5的材料的粘结性。作为粘合剂,可以使用聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏氟乙烯-四氟乙烯共聚物、聚四氟乙烯、羧甲基纤维素、聚丙烯酸、苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶、聚丙烯、聚乙烯、聚酰亚胺等高分子材料。

[0061] 作为负极集电体6a,可以使用由不锈钢、镍、铜、它们的合金等金属材料制作的片材或薄膜。片材或薄膜可以是多孔质,也可以是无孔的。作为片材或薄膜,可以使用金属箔、金属网等。可以在负极集电体6a的表面涂布碳等碳材料作为导电性辅助材料。

[0062] 负极活性物质层6b中所含的负极活性物质只要是能够可逆地吸藏和释放锂离子的材料,就没有特别限定。典型地,可以使用包含具有石墨型晶体结构的石墨的碳材料作为负极活性物质。作为这样的碳材料,可以举出天然石墨、球状或纤维状的人造石墨、难石墨化性碳(硬碳)、易石墨化性碳(软碳)等。作为碳材料以外的材料,可以举出钛酸锂。另外,从提高锂离子电池100的能量密度的观点出发,也可以优选使用硅、锡、硅合金、锡合金、氧化硅、氮化硅、氧化锡、将硅和碳复合化的材料等高容量材料作为负极活性物质。

[0063] 负极活性物质层6b可以含有选自石墨和硅中的至少一者作为负极活性物质。作为负极活性物质,可以在负极活性物质层6b中仅含有石墨。石墨即使以深的深度反复充放电也不易劣化,因此推荐。也可以使用石墨以外的碳材料作为负极活性物质。硅显示出比石墨大的容量,因此有利于锂离子二次电池100的容量的增加。

[0064] 在本实施方式中,负极活性物质层6b可以含有Si系活性物质作为负极活性物质。Si系活性物质是指含有Si元素的活性物质。例如,可以举出Si单质、Si合金、含Si的化合物、含Si的组合物、Si和碳的复合体等。作为含Si的组合物,例如可以举出在以 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 为主要成分的硅酸锂相中分散有Si粒子的组合物($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ ($x>0, y>0, z>0$))。在含有Si系活性物质作为负极活性物质的负极中,由于Si系活性物质的膨胀大,所以应力容易集中在上述台阶差部分,也容易产生由混入的异物引起的内部短路。但是,根据本实施方式的保护带9,能够在抑制负极6中的金属析出的同时,降低内部短路的可能性。即、本公开的结构即使在负极容易膨胀的情况下,也能够有效地降低由异物引起的内部短路的可能性。

[0065] 负极活性物质层6b可以含有导电助剂、离子导体、粘合剂等。作为导电助剂、离子导体和粘合剂,可以将与正极活性物质层5b中可使用的材料相同的材料用于负极活性物质层6b。

[0066] 隔膜7具有锂离子透过性。只要允许锂离子通过,就对隔膜7的材料没有特别限定。隔膜7的材料可以是选自凝胶电解质、离子交换树脂膜、半透膜和多孔质膜中的至少一者。如果用这些材料制作隔膜7,则能够充分确保锂离子二次电池100的安全性。作为凝胶电解质,可以举出含有PVdF等氟树脂的凝胶电解质。作为离子交换树脂膜,可以举出阳离子交换膜、阴离子交换膜等。作为多孔质膜,可以举出聚烯烃树脂制的多孔质膜、含有通过将玻璃纤维织入无纺布而得到的玻璃纸的多孔质膜等。

[0067] 电解液是浸渗在正极5、负极6和隔膜7中的非水电解质。电解液可以充满容器1的内部空间。通过电解液的作用,锂离子可以在正极5与负极6之间往来。

[0068] 电解液包含非水溶剂和锂盐。

[0069] 非水溶剂的例子有环状碳酸酯溶剂、链状碳酸酯溶剂、环状醚溶剂、链状醚溶剂、环状酯溶剂、链状酯溶剂或氟溶剂。环状碳酸酯溶剂的例子有碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯或碳酸亚丁酯。链状碳酸酯溶剂的例子有碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯或碳酸二乙酯。环状醚溶剂的例子有四氢呋喃、1,4-二噁烷或1,3-二氧戊环。链状醚溶剂的例子有1,2-二甲氧基乙烷或1,2-二乙氧基乙烷。环状酯溶剂的例子有 γ -丁内酯。链状酯溶剂的例子有乙酸甲酯。氟溶剂的例子有氟代碳酸亚乙酯、氟代丙酸甲酯、氟代苯、氟代碳酸甲乙酯或氟代碳酸二甲酯。

可以单独使用选自它们中的1种非水溶剂。或者,也可以使用选自它们中的2种以上的非水溶剂的混合物。

[0070] 作为锂盐,可以举出六氟磷酸锂(LiPF₆)、四氟硼酸锂(LiBF₄)、高氯酸锂(LiClO₄)、双(氟磺酰基)酰亚胺锂(LiFSI)、双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂(LiTFSI)、双全氟乙基磺酰基酰亚胺锂(LiN(SO₂C₂F₅)₂)、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、二氟(草酸)硼酸锂等。可以使用选自这些锂盐中的1种,也可以组合2种以上使用。

[0071] 容器1例如是铝、不锈钢等金属制的容器。容器1可以具有圆筒的形状,也可以具有方筒的形状。

[0072] 电极组4可以卷成圆筒形,也可以卷成椭圆形。

[0073] 对于锂二次电池100的形状没有特别限定。锂二次电池100的形状可以采用圆筒形、方筒形等各种形状。

[0074] 接着,对锂二次电池100的制造方法进行说明。

[0075] 首先,制作电极组4。具体而言,分别准备正极5、负极6、隔膜7和保护带9。在负极6的预定位置接合保护带9。例如,如图2B所示,当保护带9在负极6的长度方向上的外周侧的端部,配置在成为从负极活性物质层的与隔膜相对的面起经由负极活性物质层的端面到达负极集电体的露出部分的区域的位置上时,在该位置接合保护带9。接着,将正极5、负极6和一对隔膜7层叠并卷绕,以形成卷绕成螺旋状的电极组4。由此,得到电极组4。

[0076] 正极5可以通过在正极集电体5a的一面或两面上涂布正极合剂并进行干燥和压延来制作。正极5例如具有30μm~200μm的厚度,优选富有柔软性。正极合剂是通过使用分散介质将正极活性物质、粘结剂、导电材料等材料混炼并使其均匀分散而得到的。

[0077] 对于在正极集电体5a上涂布正极合剂的方法没有特别限定。可以使用狭缝模具涂布机、逆向辊涂布机、唇式涂布机、刮板涂布机、刀式涂布机、凹版涂布机、浸渍涂布机等,在正极集电体5a上涂布浆料状的正极合剂。涂布的正极合剂可以自然干燥,也可以使用干燥装置进行干燥。

[0078] 干燥后,对正极5进行压延,使正极活性物质层5b成为预定厚度。压延可以使用辊压机进行多次,也可以一边改变辊压机的压制压力一边进行多次。压延后,将用于取出电力的正极引线5c焊接在正极集电体5a上。

[0079] 负极6可以通过在负极集电体6a的一面或两面上涂布负极合剂并进行干燥和压延来制作。负极6例如具有30μm~210μm的厚度,优选富有柔软性。负极合剂是通过使用分散介质,将负极活性物质、粘结剂、导电材料等材料混炼并使其均匀分散而得到的。

[0080] 作为负极6的制作方法,也可以采用干式法来代替上述的湿式法。作为干式的成膜方法,可以举出蒸镀法、溅射法、CVD法(chemical vapor deposition method)等。这些方法都可以在真空中实施。从有效地形成负极活性物质层6b的观点出发,优选蒸镀法。作为蒸镀法,可以采用电子束蒸镀和电阻加热蒸镀中的任意一种。在进行氧化物、氮化物或氧氮化物的蒸镀的情况下,可以使用氧化物和/或氮化物作为蒸发材料。可以一边使硅、锡等负极活性物质从蒸发源蒸发,一边将氧气、氮气或含有构成这些气体的元素的离子或自由基导入负极集电体6a与蒸发源之间,由此进行反应蒸镀。

[0081] 接着,将电极组4放入容器1,再向容器1注入电解液。最后将容器1封口。

[0082] 经过以上的工序,得到图1所示的锂离子二次电池100。

[0083] (实施方式2)

[0084] 本公开的实施方式2涉及的非水电解质二次电池即锂离子二次电池,设置保护带的位置与实施方式1涉及的锂离子二次电池不同,除此以外的结构全都与实施方式1涉及的锂离子二次电池相同。因此,在本实施方式中,仅对设置保护带的位置进行说明。

[0085] 图3A是表示电极组4的卷绕状态和正极引线部的位置的剖视图。图3B是示意性地表示图3A所示的正极引线部的一部分的放大剖视图。

[0086] 如图3A和图3B所示,在本实施方式的锂离子二次电池中,电极组4还包含具有绝缘性的保护带19,该保护带19在负极6的与正极5的正极引线部相对的区域,接合在负极活性物质层6b的与隔膜7相对的面上。在此,正极引线部是指包含正极5中连接有正极引线5c的部位及其附近的部分。另外,正极引线5c由引线保护带5d保护。

[0087] 保护带19可以具有与实施方式1中说明的保护带9相同的特性和结构。即、保护带19的基材是施加 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ 的载荷时的压缩变形率为30%以上且50%以下的树脂系微多孔膜。在正极引线部,正极集电体5a露出而与正极引线5c连接。因此,正极引线部包含未设置正极活性物质层5b的部分。这样,正极引线部包含负极活性物质层6b与正极活性物质层5b相对的区域和负极活性物质层6b不与正极活性物质层5b相对的区域,在电极组4中的这两个区域间产生台阶差。即、正极引线部成为台阶差部分,相当于电极组4的应力集中的部分。在本实施方式中,在负极6的与正极5的正极引线部相对的区域,配置有包含压缩变形率为30%以上且50%以下的基材的保护带19。根据该结构,即使在该台阶差部分混入异物,并由于负极6的膨胀而在该台阶差部分产生正极5和负极6的位置偏移的情况下,暂时被保护带19捕获的异物也能够以一部分埋入保护带19上的状态持续存在,异物的移动得到抑制。因此,本实施方式的锂离子二次电池,在电极组4的应力集中的部分,能够降低由混入电极组4的异物引起的内部短路的可能性。

[0088] 另外,保护带19的基材与保护带9同样,是树脂系微多孔膜。因此,保护带19具有离子透过性。由于保护带19不阻碍锂离子向负极活性物质层6b的移动,因此能够抑制在负极6的接合有保护带19的部分及其附近析出锂。

[0089] 本实施方式的锂离子二次电池,除了保护带19之外,还可以具有保护带9。即、实施方式1的保护带9还可以适用于实施方式2的锂离子二次电池。该情况下,能够进一步降低由混入电极组4的异物引起的内部短路的可能性。在同时设置保护带19和保护带9的情况下,保护带19和保护带9可以是彼此相同的材料和结构,也可以是彼此不同的材料和结构。

[0090] (其他实施方式)

[0091] (附记)

[0092] 根据以上的实施方式的记载,公开下述技术方案。

[0093] (技术方案1)

[0094] 一种非水电解质二次电池,具备电极组和非水电解质,

[0095] 所述电极组包含正极、负极、以及配置于所述正极与所述负极之间的隔膜,并且具有卷绕结构,

[0096] 所述负极包含负极集电体和负极活性物质层,

[0097] 所述电极组满足选自以下的(A)和(B)中的至少一种结构:

[0098] (A)所述电极组还包含具有绝缘性的保护带,所述保护带在所述负极的长度方向

上的至少一个端部,接合在从所述负极活性物质层的与所述隔膜相对的面起经由所述负极活性物质层的端面到达所述负极集电体的露出部分的区域,

[0099] (B)所述电极组还包含具有绝缘性的保护带,所述保护带在所述负极的与所述正极的正极引线部相对的区域,接合在所述负极活性物质层的与所述隔膜相对的面,

[0100] 所述保护带的基材是施加 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ 的载荷时的压缩变形率为30%以上且50%以下的树脂系微多孔膜。

[0101] 根据该结构,技术方案1的非水电解质二次电池在电极组的应力集中的部分,能够降低由混入电极组的异物引起的内部短路的可能性,并且抑制负极中的金属析出。

[0102] (技术方案2)

[0103] 根据技术方案1所述的非水电解质二次电池,所述树脂系微多孔膜是聚烯烃树脂制的微多孔膜。通过使用聚烯烃树脂制的微多孔膜作为基材,保护带能够具有良好的离子透过性。因此,能够更切实地抑制负极中的锂析出的发生。另外,根据聚烯烃树脂制的微多孔膜,容易实现30%以上且50%以下的压缩变形率。

[0104] (技术方案3)

[0105] 根据技术方案1或2所述的非水电解质二次电池,所述树脂系微多孔膜包含选自PPS和PI中的至少一者。通过使用选自PPS和PI中的至少一者作为保护带的基材的材料,能够具有相对于异物的良好的保护性。另外,根据PPS和PI的微多孔膜,容易实现具有30%以上且50%以下的压缩变形率的基材。

[0106] (技术方案4)

[0107] 根据技术方案1~3中任一项所述的非水电解质二次电池,所述保护带还包含配置在所述基材上的含无机材料的多孔质层。通过在基材上设置含无机材料的多孔质层,保护带的耐热性提高。由此,能够抑制由发热引起的内部短路部位的扩大。

[0108] (技术方案5)

[0109] 根据技术方案1~4中任一项所述的非水电解质二次电池,所述负极活性物质层包含Si系活性物质作为负极活性物质。在含有Si系活性物质作为负极活性物质的负极中,Si系活性物质的膨胀大。因此,应力容易集中在电极组的台阶差部分,也容易产生由混入的异物引起的内部短路。但是,根据技术方案5的保护带,能够抑制负极中的金属析出,并且能够降低内部短路的可能性。即、技术方案5的结构即使在负极容易膨胀的情况下,也能够有效地降低由异物引起的内部短路的可能性。

[0110] (技术方案6)

[0111] 根据技术方案1~5中任一项所述的非水电解质二次电池,所述保护带还包含设置在所述基材的至少一个面上的粘接剂层。通过该结构,保护带的设置变得更简单。

[0112] 实施例

[0113] (实施例1)

[0114] [保护带的基材的压缩变形率]

[0115] 作为保护带的基材的微多孔膜通过以下说明的方法制作。将粘度平均分子量40万的高密度聚乙烯和液体石蜡(在 37.8°C 时运动粘度为 $7.59 \times 10^{-5}\text{m}^2/\text{s}$)以质量比4:6的比例混合,在 200°C 下熔融混炼。接着,将得到的混炼物通过挤出成型制成厚度1mm的片状。使用同时双轴拉伸机将该片拉伸至 7×7 倍后,浸渍在二氯甲烷中,提取除去液体石蜡,制作了微

多孔膜。进而,使用拉幅拉伸机将该微多孔膜沿横向拉伸。将此时的拉伸率设为1.3,由此得到气孔率高、压缩性良好的微多孔膜。该基材的压缩变形率使用符合JIS K 7181的试验机如下求出。作为测定样品,以 $3\text{cm} \times 3\text{cm}$ 的大小切取10片基材,将这10片在厚度方向上重叠,放置于直径为15mm的压缩夹具。接着,以1mm/分钟的速度在厚度方向上压缩测定样品,测定压缩应力为 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ 时的厚度变化量,求出压缩变形率。结果如表1所示为30%。

[0116] [确认金属粒子是否埋入保护带基材以及金属粒子与负极的绝缘性]

[0117] 负极如下制作。作为石墨,使用在球形化天然石墨上涂布了碳的石墨。作为Si系活性物质,使用含Si的组合物(在以 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 为主要成分的硅酸锂相中分散有Si粒子的物质($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ 组合物))。将这些石墨和Si系活性物质以质量比计为80:20(石墨:Si系活性物质)的比例混合。向所得到的混合物中添加作为粘合剂的羧甲基纤维素(CMC)、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)和聚丙烯酸(PAA),制作水系浆料。将所得到的水系浆料涂布在厚度 $10\mu\text{m}$ 的铜箔的两面上,使其干燥,得到片状物。然后,将所得到的片状物压延成厚度 $120\mu\text{m}$,将其作为负极使用。

[0118] 在上述负极上贴附保护带。保护带是通过在用上述方法制作的保护带的基材(即、微多孔膜)的一个主面上形成粘接剂层而制作的。该保护带通过粘接剂层而贴附在负极上。粘接剂层由丙烯酸系粘接剂制作。

[0119] 在如上所述贴附于负极的保护带上放置1粒直径约 $50\mu\text{m}$ 的金属粒子,对该部分施加 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ 的载荷,确认金属粒子与负极的绝缘性。另外,作为金属粒子,使用球状的镍粒子。然后,释放载荷,确认金属粒子是否埋入保护带的基材中。金属粒子与负极的绝缘性是用金属制的压头按压金属粒子,用电阻计测定该压头与负极的电阻,根据是否导通而确认的。关于金属粒子埋入的确认,在释放对金属粒子的载荷后,用激光显微镜测定金属粒子的周边的凹凸,将金属粒子的体积的50%以上埋入基材的状态判断为埋入。

[0120] [作为电池的试验单元的制作以及锂析出的确认]

[0121] (负极的制作)

[0122] 对保护带沿厚度方向施加 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ 的载荷进行压缩,将保护带贴附在负极的预定位置。另外,保护带和负极的制作方法如上所述。在此,预定的位置是指,在形成具有卷绕结构的电极组时,在负极的长度方向上的外周侧的端部,成为从负极活性物质层的与隔膜相对的面起经由负极活性物质层的端面到达负极集电体的露出部分的区域的位置。

[0123] (正极的制作)

[0124] 作为正极活性物质,使用由 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 表示的锂过渡金属复合氧化物。将98质量份的正极活性物质、1质量份的乙炔黑和1质量份的聚偏氟乙烯混合,使用N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)作为分散介质,调制正极合剂浆料。接着,将该正极合剂浆料涂布在由铝箔构成的正极芯体的两面,将涂膜干燥、压缩后,切断成预定的电极尺寸,制作在正极芯体的两面形成有正极合剂层的正极。另外,在正极的长度方向中央部设置芯体表面露出的露出部,在该露出部焊接正极引线。

[0125] (非水电解质的调制)

[0126] 在将碳酸亚乙酯(EC)和碳酸甲乙酯(EMC)以1:3(EC:EMC)的质量比混合而成的混合溶剂中,以 $1\text{mol}/\text{L}$ 的浓度溶解 LiPF_6 ,调制作为非水电解质的电解液。

[0127] (试验单元的制作)

[0128] 分别在上述正极的露出部安装铝制的引线,在负极的预定位置安装镍制的引线,隔着聚烯烃制的隔膜将正极和负极卷绕成螺旋状,制作卷绕型的电极组。将该电极组收纳在有底圆筒形状的外装罐内,注入上述非水电解质后,在外装罐的开口部隔着垫片安装封口体,制作圆筒形的试验单元。

[0129] (锂析出的确认)

[0130] 将制作的试验单元进行充放电循环(4.2V-2.5V,充电0.5C/放电0.7C),100次循环后将试验单元分解,确认保护带贴附部分的负极有无锂析出。结果示于表1。

[0131] (实施例2)

[0132] 除了使用的保护带不同这一点以外,全部采用与实施例1同样的方法进行电池的制作和各种试验。实施例2中使用的保护带,除了在基材的制作中将拉幅拉伸机的拉伸率设为1.4以外,采用与实施例1同样的方法制作。保护带的基材的压缩变形率的试验结果如表1所示为40%。

[0133] (实施例3)

[0134] 除了使用的保护带不同这一点以外,全部采用与实施例1同样的方法进行电池的制作和各种试验。实施例3中使用的保护带,除了在基材的制作中将拉幅拉伸机的拉伸率设为1.5以外,采用与实施例1同样的方法制作。保护带的基材的压缩变形率的试验结果如表1所示为50%。

[0135] (比较例1)

[0136] 除了使用的保护带不同这一点以外,全部采用与实施例1同样的方法进行电池的制作和各种试验。比较例1中使用的保护带,除了在基材的制作中将拉幅拉伸机的拉伸率设为1.2以外,采用与实施例1同样的方法制作。保护带的基材的压缩变形率的试验结果如表1所示为20%。

[0137] (比较例2)

[0138] 除了使用的保护带不同这一点以外,全部采用与实施例1同样的方法进行电池的制作和各种试验。比较例2中使用的保护带,除了在基材的制作中将拉幅拉伸机的拉伸率设为1.6以外,采用与实施例1同样的方法制作。保护带的基材的压缩变形率的试验结果如表1所示为60%。

[0139] 表1

	保护带的基材的 压缩变形率(%)	金属粒子 是否埋入	金属粒子与负极 的绝缘性	100次循环充放电后 是否析出锂
实施例1	30	有	有	无
实施例2	40	有	有	无
实施例3	50	有	有	无
比较例1	20	无	有	无
比较例2	60	有	有	有

[0141] 如表1所示,在使用基材的压缩变形率为30%以上且50%以下的保护带的实施例1~3中,金属粒子埋入保护带的基材,也确保了金属粒子与负极的绝缘性,并且在100次循环

的充放电后没有析出锂。这样,可知根据实施例1~3的保护带,能够提供一种降低由混入电极组的异物引起的内部短路的可能性、并且抑制负极中的金属析出的电池。

[0142] 另一方面,在使用基材的压缩变形率为20%的保护带的比较例1中,金属粒子没有埋入保护带的基材。因此,认为比较例1的保护带无法使由混入电极组的异物引起的内部短路的可能性降低那么多。另外,在使用基材的压缩变形率为60%的保护带的比较例2中,在100次循环的充放电后析出了锂。认为这是由于比较例2的保护带的压缩变形率高,因此在制作电极组时由于压缩而导致细孔被破坏,离子透过性降低。

[0143] 由以上结果可确认,通过在电极组的应力集中的部分,设置含有作为施加50kg/cm²的载荷时的压缩变形率为30%以上且50%以下的树脂系微多孔膜的基材的保护带,能够降低由混入电极组的异物引起的内部短路的可能性,并且抑制负极中的金属析出。

[0144] 产业可利用性

[0145] 本公开的技术能够用于锂离子二次电池。

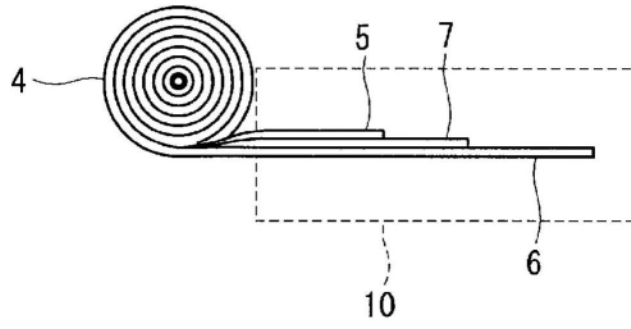


图2A

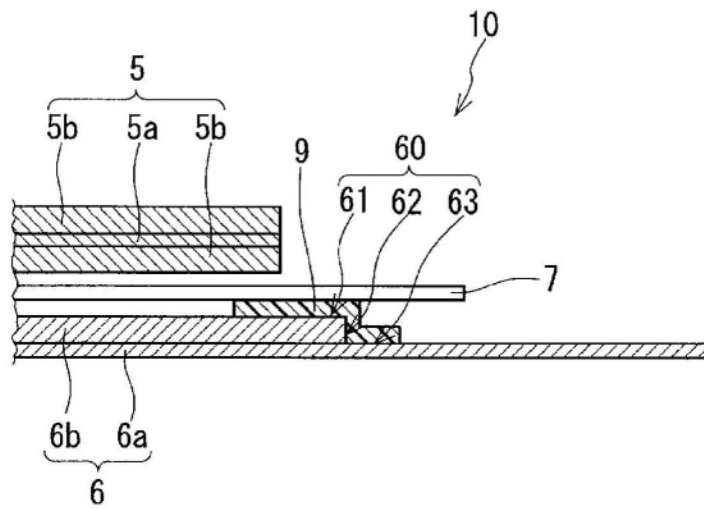


图2B

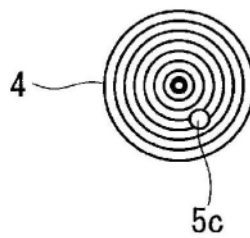


图3A

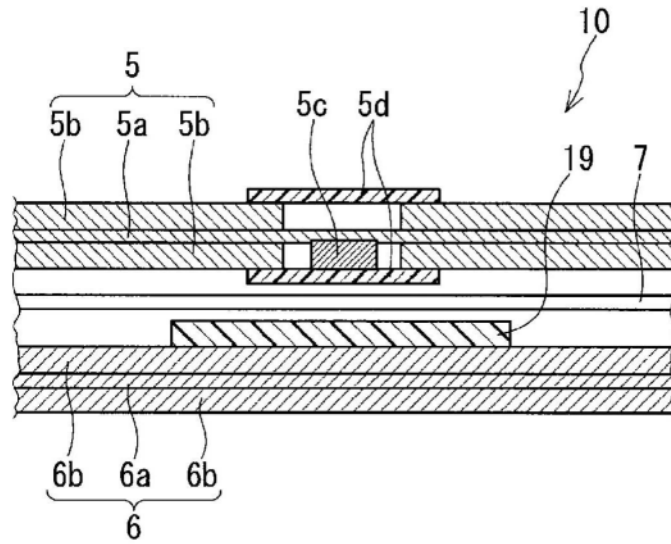


图3B