



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117178404 A

(43) 申请公布日 2023. 12. 05

(21) 申请号 202280029210.6

(22) 申请日 2022.04.06

(30) 优先权数据

2021-073995 2021.04.26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.10.18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/017147 2022.04.06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/230626 JA 2022.11.03

(71) 申请人 松下新能源株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 笠松真治 橘田一辉

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 戴彬

(51) Int.Cl.

H01M 10/0587 (2006.01)

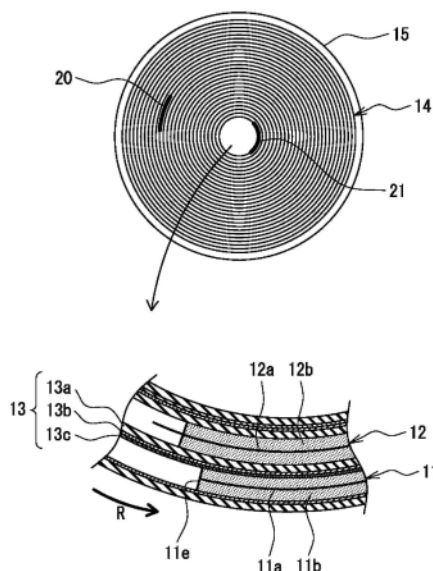
权利要求书1页 说明书8页 附图3页

(54) 发明名称

非水电解质二次电池

(57) 摘要

在非水电解质二次电池中,在抑制极板变形的同时提高生产率。本发明的非水电解质二次电池具备:正极和负极隔着间隔件卷绕而得的电极体、非水电解质、以及收纳电极体和非水电解质的外装体,正极具有正极集电体、及形成于正极集电体的表面的正极合剂层,间隔件的与正极合剂层对置的面包含:从与正极合剂层的卷内端对置的位置起在卷绕方向上小于6周的范围形成的摩擦区域、及与摩擦区域相邻的低摩擦区域。



1. 一种非水电解质二次电池,其具备:正极和负极隔着间隔件卷绕而得的电极体、以及收纳所述电极体的外装体,

所述正极具有正极集电体、及形成于所述正极集电体的表面的正极合剂层,

所述间隔件的与所述正极合剂层对置的面包含:从与所述正极合剂层的卷内端对置的位置起在卷绕方向上2周以上且小于6周的范围内形成的高摩擦区域、及在卷绕方向上与所述高摩擦区域相邻的低摩擦区域。

2. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池,其中,所述高摩擦区域的摩擦系数为0.6以上。

3. 根据权利要求1或2所述的非水电解质二次电池,其中,所述低摩擦区域的摩擦系数为0.4以下。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的非水电解质二次电池,其中,所述间隔件至少在与所述正极合剂层对置的面包含含有无机粒子的无机粒子层。

5. 根据权利要求4所述的非水电解质二次电池,其中,所述高摩擦区域中所含的所述无机粒子的平均粒径为 $0.3\mu\text{m}$ 以下。

非水电解质二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及非水电解质二次电池。

背景技术

[0002] 近年来,作为高输出、高能量密度的二次电池,广泛利用了具备正极和负极隔着间隔件对置配置而得的电极体的非水电解质二次电池。

[0003] 例如,在专利文献1中,公开了为了改善制作卷绕型电极体时的卷芯的脱离性,将间隔件表面的静摩擦系数设为0.45以下的技术。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2011-126275号公报

发明内容

[0007] 发明要解决的课题

[0008] 但是,在卷绕型的电极体被收纳于外装体而得的非水电解质二次电池中,当电极体随着充放电循环而膨胀时,有时会从外装体向电极体施加压力,产生构成电极体的极板弯曲的极板变形。极板变形可能成为内部短路的一个原因,因此抑制极板变形是重要的课题。

[0009] 本发明人等进行了深入研究,结果查明,极板变形容易在从正极合剂层的卷内端向卷绕方向数周的范围内发生,此时,正极和间隔件分别向卷绕方向变形并弯曲。因此,在间隔件表面的摩擦系数小的情况下,存在正极的变形量变大的倾向。另外查明,在间隔件表面的摩擦系数大的情况下,在卷绕电极体时,有间隔件与送出辊密合,由此产生间隔件的卷绕偏移,电池的生产率降低。

[0010] 本发明的目的在于,在非水电解质二次电池中在抑制极板变形的同时提高生产率。

[0011] 用于解决课题的手段

[0012] 本发明的非水电解质二次电池的特征在于,具备:正极和负极隔着间隔件卷绕而得的电极体、以及收纳电极体的外装体,正极具有正极集电体、及形成于正极集电体的表面的正极合剂层,间隔件的与正极合剂层对置的面包含:从与正极合剂层的卷内端对置的位置起在卷绕方向上2周以上且小于6周的范围内形成的高摩擦区域、及在卷绕方向上与高摩擦区域相邻的低摩擦区域。

[0013] 发明效果

[0014] 根据本发明的非水电解质二次电池,能够兼顾极板变形的抑制以及生产率的提高。

附图说明

[0015] 图1是作为实施方式的一例的圆筒形二次电池的纵向剖面图。

[0016] 图2是作为实施方式的一例的圆筒形二次电池的横向剖面图。

[0017] 图3是用于说明负极变形的评价方法的图。

具体实施方式

[0018] 以下,对本发明的非水电解质二次电池的实施方式的一例进行详细说明。以下,虽然例示卷绕型的电极体被收纳于圆筒形外装体而成的圆筒形电池,但电极体并不限于卷绕型,也可以是多个正极与多个负极隔着间隔件一片一片地交替层叠而成的层叠型。外装体不限于圆筒形,例如也可以为方形、硬币形等。另外,外装体也可以是由包含金属层和树脂层的层压片构成的袋型。

[0019] 图1是作为实施方式的一例的圆筒形二次电池10的纵向剖面图。另外,图2是作为实施方式的一例的圆筒形二次电池10的横向剖面图。二次电池10中,电极体14和非水电解质(未图示)被收纳在外装体15中,外装体15的上端部被封口体16堵塞,由此二次电池10的内部被密闭。需要说明的是,以下,为了方便说明,将封口体16侧作为“上”、并将外装体15的底部侧作为“下”而进行说明。

[0020] 作为非水电解质的非水溶剂(有机溶剂),可以使用碳酸酯类、内酯类、醚类、酮类、酯类等,这些溶剂可以混合两种以上使用。在将两种以上溶剂混合使用的情况下,优选使用包含环状碳酸酯和链状碳酸酯的混合溶剂。例如,作为环状碳酸酯,可以使用碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)等,作为链状碳酸酯,可以使用碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸二乙酯(DEC)等。作为非水电解质的电解质盐,可以使用 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 等和这些的混合物。相对于非水溶剂而言的电解质盐的溶解量例如可以设为 $0.5 \sim 2.0\text{mol/L}$ 。

[0021] 如图2所示,电极体14具有正极11与负极12隔着间隔件13卷绕而成的卷绕型的结构。电极体的卷绕次数例如以正极11为基准计为10次 $\sim$ 30次。正极11、负极12和间隔件13例如均具有带状的形状,并沿长边方向卷绕。为了抑制锂的析出,例如,负极12以比正极11大一圈的尺寸形成,比正极11在长边方向和短边方向(上下方向)上更长地形成。如图2所例示的那样,为了防止正极11与负极12的电接触,间隔件13优选以宽度、长度都比正极11和负极12更大的方式形成。

[0022] 在本实施方式中,正极合剂层11b的卷内端11e与正极11的卷内端一致。另一方面,负极合剂层12b的卷内端与负极12的卷内端不一致,在负极12的卷内端设置有未形成负极合剂层12b的、负极集电体12a露出的露出部。负极引线20焊接于该露出部。在正极11设置有正极集电体11a在长边方向中央部露出的露出部,正极引线19焊接于该露出部。需要说明的是,也可以在负极12的卷外端设置有露出部,负极引线20连接于该露出部,或者也可以通过该露出部抵接于外装体15的内表面,从而负极12与外装体15电连接。

[0023] 如图1所示,在电极体14的上下分别设置有绝缘板17、18。正极引线19穿过绝缘板17的贯通孔向上方延伸,并焊接至封口体16的底板即过滤件22的下表面。在二次电池10中,与过滤件22电连接的封口体16的顶板即盖26成为正极端子。另一方面,负极引线20穿过绝缘板18的贯通孔向外装体15的底部侧延伸,并焊接至外装体15的底部。在二次电池10中,外

装体15成为负极端子。需要说明的是,在负极引线20设置于卷外端部的情况下,负极引线20穿过绝缘板18的外侧向外装体15的底部侧延伸,并焊接至外装体15的底部内表面。

[0024] 外装体15例如为有底圆筒形状的金属制外装罐。在外装体15与封口体16之间设置有密封垫27,来确保二次电池10的内部的密闭性。外装体15例如具有从外侧压制侧面部而形成的、支撑封口体16的沟槽部21。沟槽部21优选沿着外装体15的圆周方向以环状形成,在其上表面隔着密封垫27而支撑封口体16。

[0025] 封口体16具有从电极体14侧起依次层叠的过滤件22、下阀体23、绝缘构件24、上阀体25、及盖26。构成封口体16的各构件例如具有圆板形状或环形状,除了绝缘构件24以外的各构件相互电连接。下阀体23与上阀体25在各自的中央部相互连接,在各自的周缘部之间夹隔有绝缘构件24。如果因异常发热而电池的内压上升,则例如下阀体23断裂,由此,上阀体25向盖26侧膨出而从下阀体23分离,从而阻断两者的电连接。如果内压进一步上升,则上阀体25断裂,气体从盖26的开口部26a排出。

[0026] 以下,对于构成电极体14的正极11、负极12和间隔件13,特别是对于间隔件13进行详细说明。

[0027] [正极]

[0028] 正极11具有正极集电体11a、和形成于正极集电体11a的表面的正极合剂层11b。如图2所示,正极合剂层11b优选形成于正极集电体11a的两面。正极集电体11a可以使用铝等在正极11的电位范围内稳定的金属的箔、将该金属配置于表层而得的膜等。正极合剂层11b例如包含正极活性物质、粘结剂、导电剂等。正极11例如可以通过以下方式来制作:将包含正极活性物质、粘结剂、导电剂等正极合剂浆料涂布在正极集电体11a上,使涂膜干燥后进行压延,在正极集电体11a的两面形成正极合剂层11b。

[0029] 作为正极合剂层11b中所含的正极活性物质,可以例示含有Co、Mn、Ni等过渡金属元素的锂过渡金属氧化物。锂过渡金属氧化物例如为 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 、 LiMPO_4 、 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ (M为Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、B中的至少一种, $0 < x \leq 1.2$, $0 < y \leq 0.9$, $2.0 \leq z \leq 2.3$)。这些可以单独使用一种,也可以混合使用多种。在能够谋求非水电解质二次电池的高容量化的方面,正极活性物质优选包含 Li_xNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (M为Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、B中的至少一种, $0 < x \leq 1.2$, $0 < y \leq 0.9$, $2.0 \leq z \leq 2.3$)等锂镍复合氧化物。在锂过渡金属氧化物的粒子表面,可以粘着有氧化钨、氧化铝、含镧系元素的化合物等无机物粒子等。

[0030] 作为正极合剂层11b中所含的导电剂,可以例示炭黑(CB)、乙炔黑(AB)、科琴黑、碳纳米管(CNT)、石墨烯、石墨等碳材料等。这些可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0031] 作为正极合剂层11b中所含的粘结剂,可以例示聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)等氟系树脂、聚丙烯腈(PAN)、聚酰亚胺系树脂、丙烯酸系树脂、聚烯烃系树脂等。这些可以单独使用,也可以组合使用2种以上。另外,可以将这些树脂与羧甲基纤维素(CMC)或其盐、聚氧化乙烯(PEO)等并用。

[0032] [负极]

[0033] 负极12具有负极集电体12a、及形成于负极集电体12a的表面的负极合剂层12b。如图2所示,负极合剂层12b优选形成于负极集电体12a的两面。负极集电体12a可以使用铜、铜

合金等在负极的电位范围内稳定的金属的箔、将该金属配置于表层而得的膜等。负极合剂层12b例如包含负极活性物质、粘结剂等。负极12例如可以通过以下方式来制作：将包含负极活性物质、粘结剂等负极合剂浆料涂布在负极集电体12a上，使涂膜干燥后进行压延，在负极集电体12a的两面形成负极合剂层12b。

[0034] 作为负极合剂层12b中所含的负极活性物质，只要是能够可逆地吸储、放出锂离子的物质，就没有特别限定，一般使用石墨等碳系活性物质。石墨可以是鳞片状石墨、块状石墨、土状石墨等天然石墨、块状人造石墨、石墨化中间相碳微球等人造石墨中的任一种。另外，作为负极活性物质，也可以使用Si、Sn等与Li合金化的金属、包含Si、Sn等的金属化合物、锂钛复合氧化物等。作为碳系活性物质以外的负极活性物质，优选硅系活性物质。作为硅系活性物质，例如可举出 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$) 所表示的含Si化合物、或在 $\text{Li}_{2y}\text{SiO}_{(2+y)}$ ($0 < y < 2$) 所表示的硅酸锂相中分散有Si的微粒而成的含Si化合物。相对于负极活性物质的总质量，负极合剂层12b中的硅系活性物质的含量例如为1质量% ~ 15质量%，优选为5质量% ~ 10质量%。

[0035] 在硅系活性物质的粒子表面，优选形成导电覆膜。作为导电覆膜的构成材料，可以例选选自碳材料、金属和金属化合物中的至少1种。其中，优选非晶质碳等碳材料。碳覆膜可以通过例如使用乙炔、甲烷等的CVD法、将煤沥青、石油沥青、酚醛树脂等与硅系活性物质粒子混合并进行热处理的方法等来形成。另外，也可以通过使用粘结剂将炭黑等导电填料粘着于硅系活性物质的粒子表面来形成导电覆膜。

[0036] 与正极的情况同样地，在负极合剂层12b中所含的粘结剂可以使用PTFE、PVDF等含氟树脂、PAN、聚酰亚胺、丙烯酸类树脂、聚烯烃等，优选可使用苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)。另外，在负极合剂层中可以包含CMC或其盐、聚丙烯酸(PAA)或其盐、聚乙烯醇(PVA)等。在负极合剂层中例如包含SBR、以及CMC或其盐。

[0037] [间隔件]

[0038] 间隔件13的与正极合剂层11b对置的面包括：从与正极合剂层11b的卷内端11e对置的位置起在卷绕方向R上2周以上且小于6周的范围内形成的高摩擦区域、以及在卷绕方向R上与高摩擦区域相邻的低摩擦区域。由此，能够通过高摩擦区域来抑制正极的弯曲，并且通过低摩擦区域来抑制间隔件的卷绕偏移。

[0039] 高摩擦区域的摩擦系数优选为0.6以上。从卷绕时的间隔件的行进稳定性的观点出发，高摩擦区域的摩擦系数的上限值例如为1.1。另外，低摩擦区域的摩擦系数优选为0.4以下。从防止供给卷筒上的间隔件的偏移的观点出发，低摩擦区域的摩擦系数的下限值例如为0.1。

[0040] 间隔件13例如具有多孔的基材13a、及形成于基材13a的表面的包含无机粒子的无机粒子层。在图2所示的本实施方式中，间隔件13在与正极合剂层11b对置的面具有形成于基材13a的表面的第1无机粒子层13b、及形成于第1无机粒子层13b的表面的第2无机粒子层13c(以下，有时将第1无机粒子层13b和第2无机粒子层13c统称为无机粒子层)。在图2中，第1无机粒子层13b形成在间隔件13的与正极合剂层11b对置的整个面上。另外，第2无机粒子层13c在从与正极合剂层11b的卷内端11e对置的位置起在卷绕方向R上2周以上且小于6周的范围内，形成于第1无机粒子层13b的表面。即，第1无机粒子层13b的表面为低摩擦区域，第2无机粒子层13c的表面为高摩擦区域。第1无机粒子层13b和第2无机粒子层13c例如可以

通过微凹版涂覆法来制作。在基材13a的表面涂布用于形成第1无机粒子层13b的包含无机粒子的分散液后,再次通过微凹版涂覆法,间歇涂布用于形成第1无机粒子层13b的包含无机粒子的分散液,由此可制作间隔件13。

[0041] 基材13a的表面的无机粒子层的构成不限定于图2的例子,例如,第2无机粒子层13c可以形成在基材13a的表面,而不是形成在第1无机粒子层13b的表面。需要说明的是,间隔件13可以在与正极合剂层11b对置的面以及负极合剂层12b对置的面这两者具有无机粒子层,但从生产率的观点出发,优选仅在与正极合剂层11b对置的面具有无机粒子层。

[0042] 基材13a是具有离子透过性和绝缘性的多孔片,例如由微多孔薄膜、织布、无纺布等构成。基材13a的材料没有特别限定,可以例示聚乙烯、聚丙烯、聚乙烯与 α 烯烃的共聚物等聚烯烃、丙烯酸类树脂、聚苯乙烯、聚酯、纤维素、聚酰亚胺、聚苯硫醚、聚醚醚酮、氟树脂等。需要说明的是,聚烯烃制的基材13a有时暴露于正极11的电位而氧化劣化,但在基材13a的与正极合剂层11b对置的面上形成的无机粒子层有效地抑制基材13a的氧化劣化。进而,无机粒子层提高间隔件13的耐热性。

[0043] 无机粒子层是以无机粒子为主要成分的多孔层。作为无机粒子层中所含的无机粒子,例如可举出金属氧化物粒子、金属氮化物粒子、金属氟化物粒子、金属碳化物粒子等。

[0044] 作为金属氧化物粒子,例如可举出氧化铝、氧化钛、氧化镁、氧化锆、氧化镍、氧化硅、氧化锰等。作为金属氮化物粒子,例如可举出氮化钛、氮化硼、氮化铝、氮化镁、氮化硅等。作为金属氟化物粒子,例如可举出氟化铝、氟化锂、氟化钠、氟化镁、氟化钙、氟化钡等。作为金属碳化物粒子,例如可举出碳化硅、碳化硼、碳化钛、碳化钨等。

[0045] 无机粒子也可以为沸石($M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, M为金属元素, n为M的价数, $x \geq 2, y \geq 0$)等多孔铝硅酸盐、滑石($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$)等层状硅酸盐、钛酸钡($BaTiO_3$)、钛酸锶($SrTiO_3$)等矿物等。需要说明的是,这些可以单独使用一种,也可以并用两种以上。相对于无机粒子层的总质量,无机粒子层中所含的无机粒子的含量优选为85~99质量%,更优选为90~98质量%。

[0046] 从提高与对置的正极合剂层11b的密合性的观点出发,第2无机粒子层13c(高摩擦区域)中所含的无机粒子的平均粒径(D50)优选为0.3 μm 以下。在本说明书中,D50意指在体积基准的粒度分布中频率的累积从粒径小的一侧起成为50%的粒径,也称中位粒径。关于无机粒子的粒度分布,可以使用激光衍射式的粒度分布测定装置(例如, Microtrac BEL株式会社制, MT3000II)并将水作为分散介质而进行测定。从抑制分散液中的无机粒子的凝聚的观点出发,第2无机粒子层13c中所含的无机粒子的D50的下限值例如为0.1 μm 。

[0047] 从提高与送出辊的滑动性的观点出发,第1无机粒子层13b(低摩擦区域)中所含的无机粒子的平均粒径(D50)优选为0.6 μm 以上。从抑制第1无机粒子层13b的剥离的观点出发,第1无机粒子层13b中所含的无机粒子的D50的上限值例如为1.5 μm 。

[0048] 第1无机粒子层13b的厚度优选小于基材13a的厚度,例如为0.5 $\mu m \sim 5\mu m$ 。另外,第2无机粒子层13c的厚度例如为0.5 $\mu m \sim 5\mu m$ 。

[0049] 无机粒子层优选进一步包含粘结剂。粘结剂具有将各个无机粒子彼此进行粘接、以及将无机粒子与基材13a进行粘接的功能。作为粘结剂的一例,可举出聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)等氟系树脂、聚酰亚胺系树脂、丙烯酸系树脂、聚烯烃系树脂、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、腈基-丁二烯橡胶(NBR)、羧甲基纤维素(CMC)或其盐、聚乙烯醇

(PVA)等。这些可以单独使用一种,也可以并用两种以上。相对于无机粒子层的总质量,无机粒子层中所含的粘结剂的含量优选为0.5~10质量%,更优选为1~5质量%。

[0050] 第1无机粒子层13b和第2无机粒子层13c的摩擦系数优选如上述例子那样地通过无机粒子的平均粒径来调整,但也可以通过无机粒子的形状和材质、以及粘结剂的种类和量等来调整。

[0051] 实施例

[0052] 以下,通过实施例进一步说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。

[0053] <实施例1>

[0054] [正极的制作]

[0055] 将100质量份的 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、1质量份的乙炔黑(AB)以及0.9质量份的聚偏二氟乙烯(PVDF)混合,加入适量N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),制备正极合剂浆料。接着,将正极合剂浆料涂布于厚度15 μm 的铝箔的两面,使涂膜干燥。然后,使用辊对涂膜进行压延后,切断成规定的电极尺寸(厚度0.144mm、宽度62.6mm、长度861mm),制作了正极集电体的两面形成有正极合剂层的正极。在正极的长边方向中央部,设置未形成正极合剂层而正极集电体露出的露出部,将铝制的正极引线焊接至该露出部。

[0056] [负极的制作]

[0057] 将95质量份的石墨粉末、5质量份的Si氧化物、1质量份的羧甲基纤维素钠(CMC-Na)以及1质量份的苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)的分散体混合,适量加入水,制备负极合剂浆料。接着,将负极合剂浆料涂布于厚度8 μm 的铜箔的两面,使涂膜干燥。然后,使用辊对涂膜进行压延后,切断成规定的电极尺寸,制作了负极集电体的两面形成有负极合剂层的负极。在负极的长边方向一端部(位于电极体的卷内侧的端部),设置未形成负极合剂层而负极集电体露出的露出部,将镍制的负极引线焊接至该露出部。

[0058] [间隔件的制作]

[0059] 准备厚度12 μm 的聚乙烯制的多孔基材。将平均粒径(D50)为0.8 μm 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末以及丙烯酸酯系粘合剂乳液以97:3的固体成分质量比进行混合后,以固体成分浓度成为10质量%的方式加入适量水而制备第1分散液。使用微凹版涂覆机将第1分散液涂布于基材的一个面的整个区域,用50℃的烘箱使涂膜加热干燥4小时,在基材的一个面上形成平均厚度4 μm 的第1无机粒子层。

[0060] 进而,将平均粒径(D50)为0.3 μm 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末以及丙烯酸酯系粘合剂乳液以97:3的固体成分质量比进行混合后,以固体成分浓度成为10质量%的方式加入适量水而制备第2分散液。通过微凹版涂覆机将第2分散液间歇涂布于第1无机粒子层的表面,用50℃的烘箱使涂膜加热干燥4小时,形成平均厚度3 μm 的第2无机粒子层,制作间隔件。按照以下方式涂布第2分散液,即,使得在将正极、负极和间隔件卷绕而制成电极体时,在从与正极合剂层的卷内端对置的位置起在卷绕方向上2周的范围形成第2无机粒子层。

[0061] 通过上述方法,测定第1无机粒子层和第2无机粒子层的表面的摩擦系数。第1无机粒子层的摩擦系数为0.4,第2无机粒子层的摩擦系数为0.6。

[0062] [电极体的制作]

[0063] 隔着间隔件将正极和负极卷绕成螺旋状而制作卷绕型的电极体。此时,以第1无机粒子层和第2无机粒子层与正极合剂层对置、且第2无机粒子层成为电极体的卷内侧的方

式,配置间隔件。电极体的卷绕次数以正极为基准计设为18次。

[0064] [非水电解质的制备]

[0065] 将碳酸亚乙酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC)以3:7的体积比进行混合,在所得混合溶剂100质量份中添加5质量份的碳酸亚乙烯酯(VC),以1.5摩尔/升的浓度溶解六氟化磷酸锂(LiPF_6),由此制备非水电解质。

[0066] [非水电解质二次电池的制作]

[0067] 在上述电极体的上下分别配置绝缘板,将电极体收纳在外装罐内。将负极引线焊接于有底圆筒状的外装罐的底部,将正极引线焊接于封口体。向外装罐内注入非水电解质后,经由密封垫并通过封口体将外装罐的开口部密封后,在60℃的恒温槽中静置15小时,制作非水电解质二次电池。所制作的二次电池的容量为4600mAh。

[0068] [卷绕偏移的评价]

[0069] 制作10个上述电极体,用实体显微镜观察电极体的上表面处的间隔件的端部的平坦性。在间隔件端部的上下差为0.3mm以上的情况下,判定为产生了电极体的卷绕偏移,并评价产生了卷绕偏移的电极体的数量。

[0070] [极板变形的评价]

[0071] 将上述非水电解质二次电池以1380mA(0.3It)的恒定电流进行充电直到电池电压成为4.2V后,以4.2V的恒定电压进行充电直到电流成为92mA(0.02It)。然后,以4600mA(1.0It)的恒定电流,进行放电直到电池电压成为2.7V。将该充放电循环进行500次循环并在各循环之间插20分钟的停歇时间。将500次循环后的非水电解质二次电池以1380mA(0.3It)的恒定电流进行充电直到电池电压成为4.2V后,以4.2V的恒定电压进行充电直到电流成为92mA(0.02It),而设为充电状态。对于该充电状态的非水电解质二次电池,使用X射线CT装置(岛津制作所制,SMX-225CT FPD HR),进行电极体的卷绕中心附近的截面观察。如图3所示,在确认到角度 θ 成为150°以下的极板(正极和负极中的至少一者)的变形(弯曲)的情况下,判定为存在极板变形,并评价了极板变形的有无。

[0072] <实施例2>

[0073] 在间隔件的制作中,从与正极合剂层的卷内端对置的位置起在卷绕方向上4周的范围内形成第2无机粒子层,除此以外,通过与实施例1同样的方法制作电极体和电池,并进行评价。

[0074] <实施例3>

[0075] 在间隔件的制作中,将在第2分散液中使用的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末变更为D50为0.3 μm 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末,除此以外,通过与实施例1同样的方法制作电极体和电池,并进行评价。

[0076] <比较例1>

[0077] 在间隔件的制作中,未形成第2无机粒子层,除此以外,通过与实施例1同样的方法制作电极体和电池,并进行评价。

[0078] <比较例2>

[0079] 在间隔件的制作中,从与正极合剂层的卷内端对置的位置起在卷绕方向上6周的范围内形成第2无机粒子层,除此以外,通过与实施例1同样的方法制作电极体和电池,并进行评价。

[0080] <比较例3>

[0081] 在间隔件的制作中,将在第1分散液中使用的 α - Al_2O_3 粉末变更为D50为 $0.2\mu\text{m}$ 的 α - Al_2O_3 粉末,且未形成第2无机粒子层,除了上述以外,通过与实施例1同样的方法制作电极体和电池,并进行评价。

[0082] 将实验例和比较例的卷绕偏移及极板变形的评价结果记载于表1中。另外,在表1中一并记载了第1无机粒子层的D50和摩擦系数、以及第2无机粒子层的D50、摩擦系数及范围。

[0083] [表1]

	第1无机粒子层		第2无机粒子层			卷绕偏移	极板变形
	D50 [μm]	摩擦 系数	D50 [μm]	摩擦 系数	范围		
实验例 1	0.8	0.4	0.3	0.6	2周	0/10	无
实验例 2	0.8	0.4	0.3	0.6	4周	0/10	无
实验例 3	0.8	0.4	0.2	0.7	2周	0/10	无
比较例 1	0.8	0.4	-			0/10	有
比较例 2	0.8	0.4	0.3	0.6	6周	3/10	无
比较例 3	0.2	0.7	-			8/10	无

[0085] 根据表1的评价结果可知,在实施例1~3中,卷绕偏移和极板变形得到抑制。另一方面,在比较例1中,产生了极板变形,在比较例2、3中,产生了卷绕偏移。

[0086] 附图标记说明

[0087] 10 二次电池、11 正极、11a 正极集电体、11b 正极合剂层、11e 卷内端、12 负极、12a 负极集电体、12b 负极合剂层、13 间隔件、13a 基材、13b 第1无机粒子层、13c 第2无机粒子层、14 电极体、15 外装体、16 封口体、17,18 绝缘板、19 正极引线、20 负极引线、21 沟槽部、22 过滤件、23 下阀体、24 绝缘构件、25 上阀体、26 盖、26a 开口部、27 密封垫。

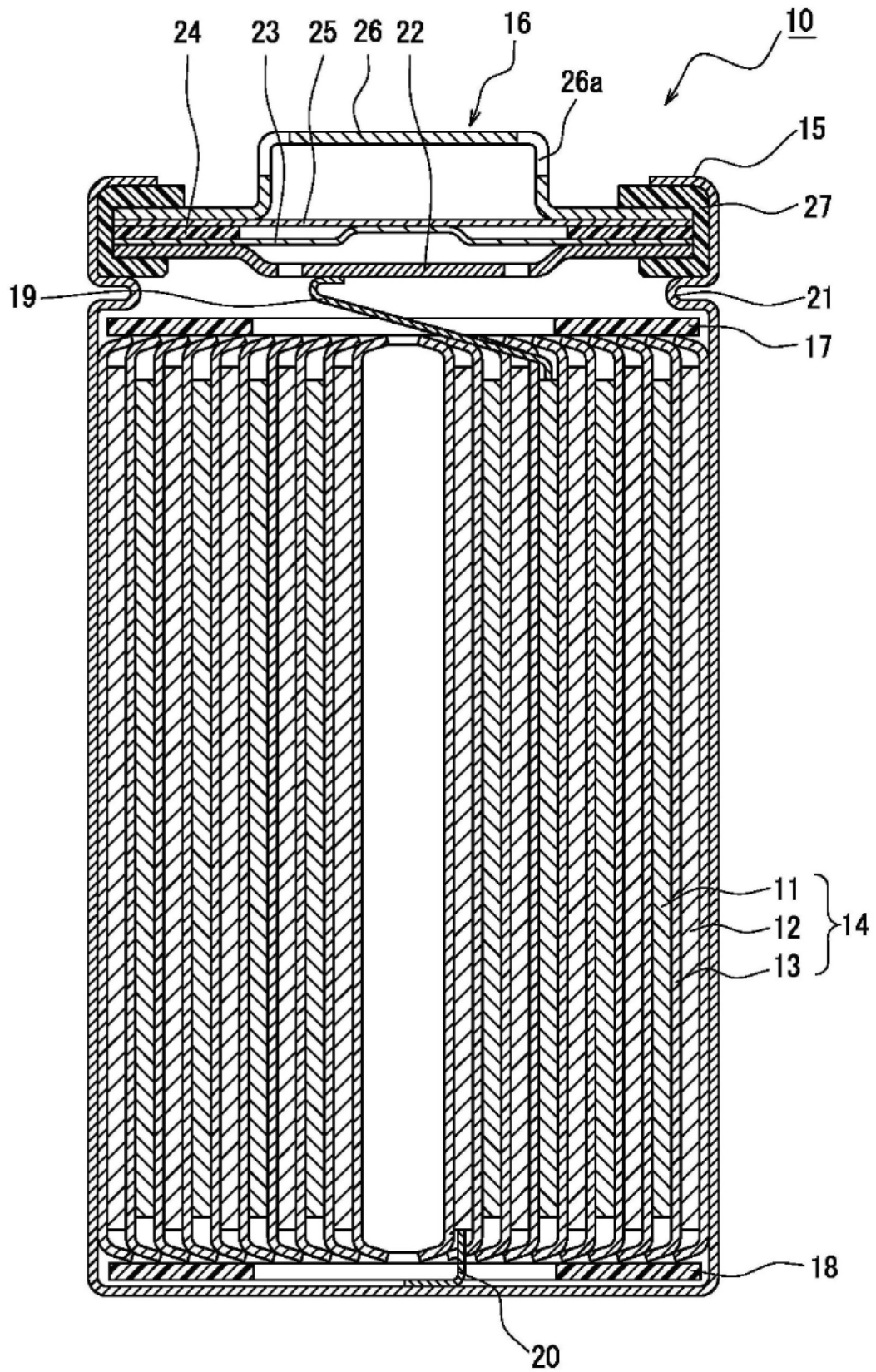


图1

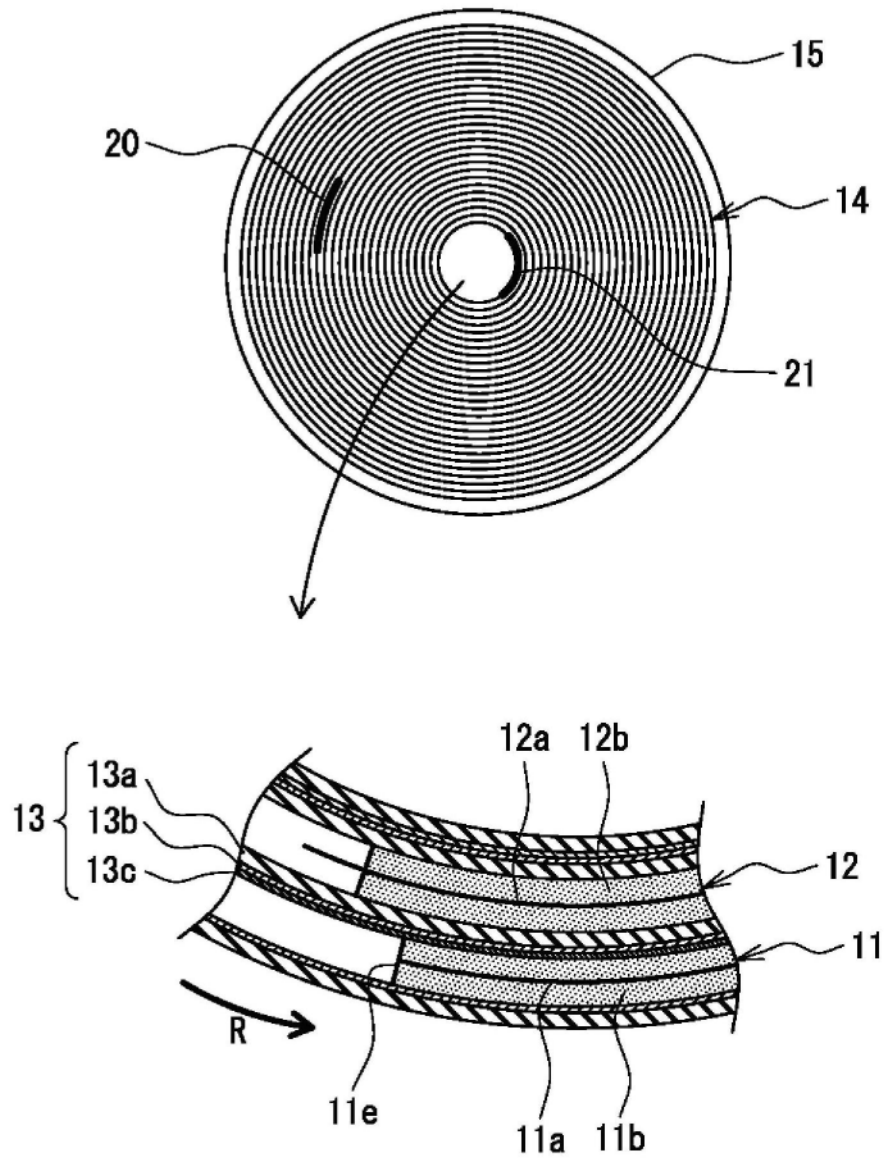


图2

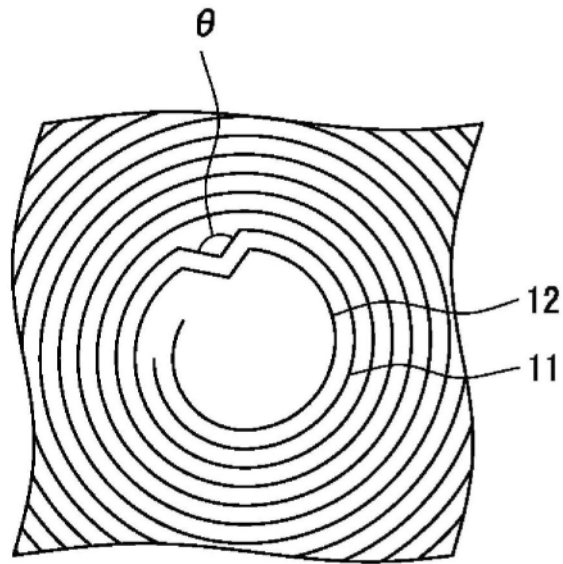


图3