



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116783754 A

(43) 申请公布日 2023. 09. 19

(21) 申请号 202280010776.4

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

(22) 申请日 2022.01.21

专利代理师 张毅群

(30) 优先权数据

2021-013581 2021.01.29 JP

(51) Int.Cl.

H01M 10/0587 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.07.19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/002126 2022.01.21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/163512 JA 2022.08.04

(71) 申请人 松下新能源株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 水越文一 銚谷伸宏

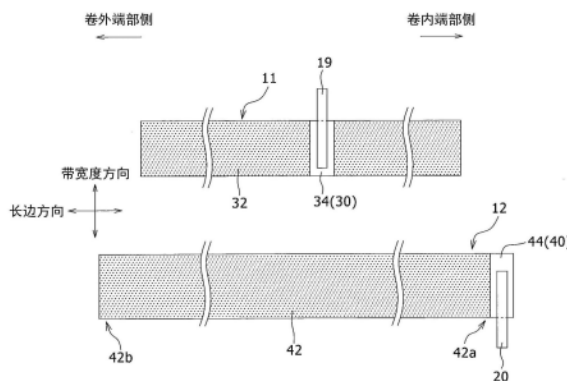
权利要求书1页 说明书8页 附图4页

(54) 发明名称

非水电解质二次电池

(57) 摘要

本发明提供使充放电循环特性提高的非水电解质二次电池。作为本发明的一个方式的非水电解质二次电池具备带状的正极(11)和带状的负极(12)隔着间隔件(13)卷绕而成的电极体(14)、电解液、以及收纳电极体(14)和电解液的外装体(15),负极(12)具有负极集电体(40)、及形成于负极集电体(40)的表面且包含负极活性物质和导电剂的负极合剂层(42),对于负极合剂层(42)而言,卷外端部(42b)的导电剂的含有率比卷内端部(42a)的导电剂的含有率高,并且具有从卷内端部侧(42a)至卷外端部侧(42b)导电剂的含有率连续地增加的区域。



1. 一种非水电解质二次电池,其具备:带状的正极和带状的负极隔着间隔件卷绕而成的电极体、电解液、以及收纳所述电极体和所述电解液的外装体,

所述负极具有负极集电体、及形成于所述负极集电体的表面且包含负极活性物质和导电剂的负极合剂层,

对于所述负极合剂层而言,卷外端部的所述导电剂的含有率比卷内端部的所述导电剂的含有率高,并且具有从卷内端部侧至卷外端部侧所述导电剂的含有率连续地增加的区域。

2. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池,其中,相对于所述负极活性物质的质量,卷外端部的所述导电剂的含有率为0.1质量%~3质量%。

3. 根据权利要求1或2所述的非水电解质二次电池,其中,所述导电剂包含纤维状碳。

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,所述负极活性物质包含碳系材料和硅系材料,

相对于所述负极活性物质的质量,所述负极活性物质中的所述硅系材料的含有率为3质量%以上。

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] 非水电解质二次电池的正极和负极分别具有集电体和集电体的表面形成的合剂层。在合剂层中包含能够可逆地吸储放出Li离子的活性物质。在专利文献1中,公开了在二次电池的卷绕型的电极体中,为了提高电解液的保液性相对低的卷内端部侧的合剂层的空隙率、并且确保活性物质间的导电通路,提高合剂层中的导电剂的含有率的技术。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2011-165388号公报

发明内容

[0006] 发明要解决的课题

[0007] 本发明人等进行了深入研究,结果判明,在卷绕型的电极体中,卷外端部与卷内端部相比,由于电池的充放电而更大幅地膨胀收缩,因此在卷外端部的负极合剂层,负极活性物质间的电子导电性易于降低。专利文献1所公开的技术没有对卷外端部的负极活性物质间的电子导电性进行研究,充放电循环特性还有改良的余地。

[0008] 本发明的目的在于,提供使充放电循环特性提高的非水电解质二次电池。

[0009] 用于解决课题的手段

[0010] 作为本发明的一个方式的非水电解质二次电池的特征在于,其具备:带状的正极和带状的负极隔着间隔件卷绕而成的电极体、电解液、以及收纳电极体和电解液的外装体,负极具有负极集电体、及形成于负极集电体的表面且包含负极活性物质和导电剂的负极合剂层,对于负极合剂层而言,卷外端部的导电剂的含有率比卷内端部的导电剂的含有率高,并且具有从卷内端部侧至卷外端部侧导电剂的含有率连续地增加的区域。

[0011] 发明效果

[0012] 根据作为本发明的一个方式的二次电池,能够提高充放电循环特性。

附图说明

[0013] 图1是作为实施方式的一例的圆筒形的二次电池的轴向剖面图。

[0014] 图2是图1所示的二次电池所具备的卷绕型的电极体的立体图。

[0015] 图3是将构成作为实施方式的一例的电极体的正极和负极以展开状态示出的主视图。

[0016] 图4的(a)~(d)是表示图3的长边方向上的负极合剂层中所含的导电剂的含有率的变化图。

具体实施方式

[0017] 以下,一边参照附图,一边对本发明的圆筒形的二次电池的实施方式的一例详细地进行说明。在以下的说明中,具体的形状、材料、数值、方向等是用于使本发明容易理解的例示,可以与圆筒形的二次电池的规格相应地适当进行变更。另外,在以下的说明中,在包含多个实施方式、变形例的情况下,从一开始就设想将它们特征部分适当组合使用。

[0018] 图1是作为实施方式的一例的圆筒形的二次电池10的轴向剖面图。在图1所示的二次电池10中,电极体14和电解液(未图示)被收纳于外装体15中。电极体14具有带状的正极11和带状的负极12隔着间隔件13卷绕而成的卷绕型的结构。作为电解液的非水溶剂(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。作为电解液的电解质盐,可以使用 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 等和它们的混合物。电解质盐相对于非水溶剂的溶解量例如可以设为 $0.5\sim 2.0\text{mol/L}$ 。需要说明的是,以下,为了便于说明,将封口体16侧设为“上”,并将外装体15的底部侧设为“下”而进行说明。

[0019] 外装体15的开口端部被封口体16堵塞,由此二次电池10的内部被密闭。在电极体14的上下分别设置有绝缘板17、18。正极引线19通过绝缘板17的贯通孔向上方延伸,并被焊接于封口体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通过绝缘板18的贯通孔向外装体15的底部侧延伸,并被焊接于外装体15的底部内表面。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被设置于卷外端部的情况下,负极引线20通过绝缘板18的外侧向外装体15的底部侧延伸,并被焊接于外装体15的底部内表面。

[0020] 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,确保二次电池10的内部的密闭性。外装体15具有例如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,在其上表面支撑封口体16。

[0021] 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。若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。若内压进一步上升,则上阀体25断裂,气体从盖26的开口部26a排出。

[0022] 接下来,一边参照图2一边对电极体14进行说明。图2是电极体14的立体图。如上所述,电极体14具有正极11与负极12隔着间隔件13卷绕成螺旋状而成的卷绕结构。正极11、负极12、和间隔件13均形成为带状,在沿着卷绕轴28配置的卷芯的周围卷绕成螺旋状从而成为沿着电极体14的径向交替层叠的状态。在径向上,将卷绕轴28侧称为内周侧,将其相反侧称为外周侧。在电极体14中,正极11和负极12的长边方向成为卷绕方向,正极11和负极12的宽度方向成为轴向。正极引线19在电极体14的上端从中心与最外周之间的半径方向的大致中央沿轴向延伸出。另外,负极引线20在电极体14的下端从卷绕轴28的附近沿轴向延伸出。

[0023] 间隔件13使用具有离子透过性和绝缘性的多孔性片材。作为多孔性片材的具体例,可举出微多孔薄膜、织布、无纺布等。作为间隔件13的材质,优选聚乙烯、聚丙烯等烯烴树脂。间隔件13的厚度例如为 $10\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 。间隔件13存在伴随着电池的高容量化/高输出化而薄膜化的倾向。间隔件13例如具有 $130^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ 左右的熔点。

[0024] 接着,一边参照图3和图4,一边对本实施方式的正极和负极进行说明。图3是构成电极体14的正极11和负极12的主视图。在图3中,将正极11和负极12以展开状态示出。如图3所例示,在电极体14中,为了防止负极12处的锂的析出,负极12比正极11形成得更大。具体而言,负极12的宽度方向(轴向)的长度大于正极11的宽度方向的长度。另外,负极12的长边方向的长度大于正极11的长边方向的长度。由此,作为电极体14被卷绕时,至少正极11的形成有正极合剂层32的部分隔着间隔件13与负极12的形成有负极合剂层42的部分对向配置。

[0025] 正极11具有带状的正极集电体30及形成于正极集电体30的表面的正极合剂层32。正极合剂层32形成于正极集电体30的内周侧和外周侧中的至少一者,并且形成于正极集电体30的两面的除了后述的正极露出部34以外的整个区域是合适的。正极集电体30例如使用铝等金属的箔、将该金属配置于表层而得的膜等。正极集电体30的厚度例如为 $10\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 。

[0026] 正极合剂层32优选包含正极活性物质、导电剂和粘结剂。正极合剂层32可以通过例如以下方式制作:将包含正极活性物质、导电剂、粘结剂和N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等溶剂的正极合剂浆料涂布于正极集电体30的两面并干燥后,进行压延。

[0027] 在正极11设置有正极集电体30的表面露出的正极露出部34。正极露出部34是连接正极引线19的部分,是正极集电体30的表面未被正极合剂层32覆盖的部分。正极露出部34在长边方向上比正极引线19更宽地形成。正极露出部34以在正极11的厚度方向上重叠的方式设置于正极11的两面是合适的。正极引线19例如通过超声波焊接接合于正极露出部34。

[0028] 在图3所示的例子中,在正极11的长边方向的中央部,在宽度方向的整个长度设置有正极露出部34。正极露出部34也可以在正极11的卷内端部或卷外端部形成,但从集电性的观点出发,优选设置于距卷内端部和卷外端部大致等距离的位置。通过正极引线19与在这样的位置处设置的正极露出部34连接,由此在作为电极体14被卷绕时,正极引线19在电极体14的半径方向的大致中央从宽度方向的端面向上方突出地配置。正极露出部34通过例如在正极集电体30的一部分不涂布正极合剂浆料的间歇涂布来设置。

[0029] 作为正极合剂层32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 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 、 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1种,也可以混合使用多种。在能够实现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 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ (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。

[0030] 作为正极合剂层32中所含的导电剂,例如可举出炭黑(CB)、乙炔黑(AB)、科琴黑、碳纳米管(CNT)、石墨烯、石墨等碳系粒子等。这些可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0031] 作为正极合剂层32中所含的粘结剂的例子,可举出聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙

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。这些可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。在用水系溶剂制备正极合剂浆料的情况下,可以使用苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)、丁腈橡胶(NBR)、CMC或其盐、聚丙烯酸或其盐、聚乙烯醇等。

[0032] 负极12具有带状的负极集电体40和在负极集电体40的表面形成的负极合剂层42。负极合剂层42形成于负极集电体40的内周侧和外周侧中的至少一者,并且形成于负极集电体40的两面的除了后述的负极露出部44以外的整个区域是合适的。负极集电体40例如使用铜等金属的箔、将该金属配置于表层而得的膜等。负极集电体40的厚度例如为 $5\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 。

[0033] 负极合剂层42包含负极活性物质和导电剂。负极合剂层42还可以包含粘结剂。负极合剂层42可以通过例如以下方式制作:将包含负极活性物质、导电剂、粘结剂及水等溶剂的负极合剂浆料涂布于负极集电体40的两面并干燥后,进行压延。

[0034] 在图3所示的例子中,在负极12的长边方向的卷内端部,在集电体的宽度方向的整个长度设置有负极露出部44。负极露出部44是连接负极引线20的部分,是负极集电体40的表面未被负极合剂层42覆盖的部分。负极露出部44在长边方向上比负极引线20的宽度更宽地形成。负极露出部44以在负极12的厚度方向上重叠的方式设置于负极12的两面是合适的。

[0035] 在图3中,负极合剂层42的卷内端部42a是与负极露出部44邻接的部位。另一方面,负极合剂层42的卷外端部42b与负极12的卷外端部相同。负极合剂层42从卷内端部42a至卷外端部42b连续地存在。

[0036] 在本实施方式中,负极引线20例如通过超声波焊接而接合于负极集电体40的内周侧的表面。负极引线20的一端部配置于负极露出部44,另一端部从负极露出部44的下端向下方延伸出。

[0037] 负极引线20的配置位置并不限于图3所示的例子,也可以仅在负极12的卷外端部设置负极引线20。另外,也可以在负极12的卷内端部和卷外端部设置负极引线20。该情况下,集电性提高。通过使负极12的卷外端部的负极露出部44与外装体15(参照图1)的内周面接触,也能够使负极12的卷外端部不使用负极引线20而将卷外端部与外装体15电连接。负极露出部44通过例如在负极集电体40的一部分不涂布负极合剂浆料的间歇涂布来设置。

[0038] 作为负极合剂层42中所含的负极活性物质,若为能够可逆地吸储、放出锂离子的物质则没有特别限定,可以使用例如天然石墨、人造石墨等碳系材料、Si、Sn等与锂合金化的金属、或包含这些的合金、氧化物等。

[0039] 负极活性物质可以包含碳系材料和硅系材料。作为硅系材料,可举出Si、包含Si的合金、 SiO_x (x 为 $0.8\sim 1.6$)等硅氧化物等。硅系材料是与碳系材料相比能够提高电池容量的负极活性物质。从电池容量的提高、充放电循环特性的降低抑制等观点出发,负极活性物质中的硅系材料的含有率相对于负极活性物质的质量优选为3质量%以上。硅系材料的含有率的上限值例如为20质量%。碳系材料的平均粒径(D50、体积基准的中值粒径)例如为 $5\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$,硅系材料的D50例如为 $1\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ 。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,也称为中位粒径。碳系材料和硅系材料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。

[0040] 作为负极合剂层42中所含的导电剂,例如可举出纤维状碳和非纤维状碳。作为纤维状碳,可以例示碳纳米管(CNT)、碳纳米角(CNH)、碳纳米纤维(CNF)、气相生长碳纤维(VGCF)、电纺丝法碳纤维、聚丙烯腈(PAN)系碳纤维、沥青系碳纤维等。作为非纤维状碳,可以例示炭黑(CB)、乙炔黑(AB)、科琴黑、石墨等碳系粒子。这些可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0041] 导电剂优选包含纤维状碳。另外,纤维状碳优选包含CNT。CNT的结构没有特别限定,可以是由碳六元环形成的石墨烯片相对于纤维轴平行地卷绕而成的管状结构、由碳六元环形成的石墨烯片相对于纤维轴垂直地排列而成的片状结构、由碳六元环形成的石墨烯片相对于纤维轴呈倾斜的角度卷绕而成的人字形结构中的任一种。另外,CNT对于层结构也没有限定,可以是单层碳纳米管(SWCNT)、多层碳纳米管(MWCNT)中的任一种。SWCNT可以以少于MWCNT的量在负极合剂层42中形成导电通路,因此,优选在CNT中包含SWCNT。需要说明的是,负极合剂层42不仅可以包含SWCNT,也可以包含MWCNT。

[0042] 纤维状碳的平均纤维长度优选为 $0.1\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$,更优选为 $0.3\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$,特别优选为 $0.5\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 。在此,关于纤维状碳的平均纤维长度,使用扫描型电子显微镜(以下,有时称为SEM)测定10根纤维状碳的长度并根据它们的平均值算出。例如,根据在加速电压5kV的条件下观察到的5万倍的SEM图像(像素 1024×1280),可以求得纤维状碳的长度。另外,纤维状碳的直径例如可以为 $1\text{nm}\sim 100\text{nm}$ 。关于纤维状碳的直径,使用SEM测定10根纤维状碳的粗细并根据它们的平均值算出。

[0043] 负极合剂层42中的导电剂的含有率例如为 $0.05\text{质量}\%\sim 1.5\text{质量}\%$ 。在此,所谓导电剂的含有率,是导电剂的质量相对于负极活性物质的质量的百分率。如后所述,导电剂的含有率在负极合剂层42的长边方向上变化。

[0044] 作为负极合剂层42中所含的粘结剂的例子,可举出苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)、丁腈橡胶(NBR)、羧甲基纤维素(CMC)或其盐、聚丙烯酸(PAA)或其盐(PAA-Na、PAA-K等,另外也可以是部分中和型的盐)、聚乙烯醇(PVA)等。另外,粘结剂也可以包含聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(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1种,也可以组合使用2种以上。

[0045] 接着,一边参照图4的(a)~(d),一边对图3的长边方向上的负极合剂层42中所含的导电剂的含有率的变化进行说明。在图4的(a)中,卷外端部42b的导电剂的含有率比卷内端部42a的导电剂的含有率更高,导电剂的含有率从卷内端部42a至卷外端部42b以恒定的比例增加。在电极体1-4因电池的充放电而膨胀收缩时,卷外端部42b比卷内端部42a更不受应力,因而比卷内端部42a更易于膨胀收缩。通过使卷外端部42b的导电剂的含有率比卷内端部42a的导电剂的含有率更高,从而能够在卷外端部42b确保负极活性物质间的电子导电性,并且作为负极合剂层整体,能够减少对于电池容量没有贡献的导电剂的量。由此,能够提高电池的充放电循环特性。由于在高速率的充放电中,在卷内端部42a和卷外端部42b易于产生膨胀收缩的差异,因此本发明的效果显著。

[0046] 相对于负极活性物质的质量,卷外端部42b的导电剂的含有率优选为 $0.1\text{质量}\%\sim 3\text{质量}\%$ 。由此,能够维持电池容量,并且提高电池的充放电循环。

[0047] 另外,如图4的(b)所示,表示从卷内端部42a至卷外端部42b的导电剂的含有率的增加率的斜率可以不是恒定的,斜率也可以在中途变化。在图4的(c)中,从卷内端部42a至

卷外端部42b导电剂的含有率增加,在卷内端部42a与卷外端部42b之间导电剂的含有率恒定。在图4的(d)中,从卷内端部42a至卷外端部42b导电剂的含有率增加,在卷外端部42b附近导电剂的含有率恒定。同样地,如果从卷内端部42a至卷外端部42b导电剂的含有率增加,则在卷内端部42a附近导电剂的含有率可以为恒定。如图4的(c)和(d)所示,在负极合剂层42的至少一部分,设置有从卷内端部42a侧至卷外端部42b侧导电剂的含有率连续地增加的区域即可。在该区域中,导电剂的含有率优选直线性地增加,但也可以非直线性地增加。由此,可以使负极合剂层42的卷内端部42a的导电剂的含有率比卷外端部42b的导电剂的含有率更高。

[0048] 接着,对从卷内端部42a侧和卷外端部42b侧中的一者至另一者,导电剂的含有率变化的负极合剂层42的形成方法进行说明。为了形成这样的负极合剂层42,优选使用多层模涂机。通过使用多层模涂机,能够对导电剂的含有率不同的多个负极合剂浆料调整它们的混合比并且同时涂布于负极集电体40。在将负极合剂浆料涂布于负极集电体40的情况下,负极集电体40相对于多层模涂机相对移动。因此,通过将导电剂的含有率不同的多个负极合剂浆料一边在规定的时机改变它们的混合比一边涂布于负极集电体40,从而能够在负极合剂层42中在任意的位置处形成导电剂的含有率从卷内端部42a侧至卷外端部42b侧变化的区域。例如,准备含有导电剂的第1负极合剂浆料、及导电剂的含有率比第1负极合剂浆料更低的第2负极合剂浆料。接着,使用多层模涂机,一边增加第2负极合剂浆料相对于第1负极合剂浆料的混合比、一边从负极集电体40的卷内端部42a至卷外端部42b涂布第1和第2负极合剂浆料,由此可得到具有图4的(a)所示的分布曲线的负极合剂层42。

[0049] 需要说明的是,如图3所示的正极11那样,即使在负极12的负极合剂层42通过露出部而被分为2个以上的部分的情况下,卷外端部42b的导电剂的含有率比卷内端部42a的导电剂的含有率更高即可,优选在从卷内端部42a连续的负极合剂层42的至少一部分形成导电剂的含有率从卷内端部42a侧朝向卷外端部42b侧增加的区域。

[0050] 实施例

[0051] 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。

[0052] [正极的制作]

[0053] 将95质量份的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、2.5质量份的乙炔黑(AB)以及2.5质量份的平均分子量为110万的聚偏氟乙烯(PVdF)混合,适量加入N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),制备固体成分70质量%的正极合剂浆料。接着,将该正极合剂浆料涂布于由铝箔形成的带状正极集电体的两面并干燥后,进行压延,切断成规定的极板尺寸,制作在正极集电体的两面形成有正极合剂层的正极。在正极的长边方向的大致中央部,设置不存在合剂层而集电体表面露出的正极露出部,将铝制的正极引线焊接于正极露出部。

[0054] [负极的制作]

[0055] 作为负极活性物质,使用平均粒径(D50)为 $20\mu\text{m}$ 的石墨、及D50为 $5\mu\text{m}$ 的 SiO 。另外,作为导电剂,使用直径为 1.5nm 、且长度为 $10\mu\text{m}$ 的单层碳纳米管(SWCNT)。将95质量份的石墨、5质量份的 SiO 、1质量份的SWCNT、1质量份的羧甲基纤维素(CMC)以及1质量份的苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)混合,适量加入水,制备第1负极合剂浆料。另外,将95质量份的石墨、5质量份的 SiO 、1质量份的CMC以及1质量份的SBR混合,适量加入水,制备第2负极合剂浆料。接着,将第1负极合剂浆料和第2负极合剂浆料设置于多层模涂机,在由铜箔形成的带状负极

集电体的两面,同样从卷内端部至卷外端部,一边使第1负极合剂浆料与第2负极合剂浆料的混合比从0:1到1:0连续地变化一边进行涂布,然后使涂膜干燥。使用辊对干燥了的涂膜进行压延后,切断成规定的极板尺寸,制作在负极集电体的两面形成有负极合剂层的正极。在卷内端部设置不存在合剂层而集电体表面露出的负极露出部,将镍制的负极引线焊接于负极露出部。

[0056] [电解质的制备]

[0057] 在由碳酸亚乙酯(EC)和碳酸二甲甲基酯(DMC)形成的混合溶剂(以体积比计EC:DMC=1:3)的100质量份中,添加5质量份碳酸亚乙烯酯(VC)。在该混合溶剂中以成为1摩尔/L的浓度的方式使LiPF₆溶解,制备电解质。

[0058] [二次电池的制作]

[0059] 隔着聚乙烯制的间隔件将上述正极和负极卷绕而制作电极体。在电极体的上下分别配置绝缘板,将电极体收纳于圆筒形的外装体。接下来,将负极引线焊接于外装体的底部,并且将正极引线焊接于封口体。然后,通过减压方式向外装体的内部注入电解质后,将外装体的开口端部以隔着密封垫铆接于封口体的方式进行封口,制作了二次电池。所制作的二次电池的容量为2500mAh。

[0060] <实施例2>

[0061] 在负极的制作中,将第1负极合剂浆料中所含的SWCNT的量设为0.2质量份,除此以外,与实施例1同样地操作而制作二次电池。

[0062] <实施例3>

[0063] 在负极的制作中,将第1负极合剂浆料中所含的SWCNT的量设为0.6质量份,除此以外,与实施例1同样地操作而制作二次电池。

[0064] <实施例4>

[0065] 在负极的制作中,将第1负极合剂浆料中所含的SWCNT的量设为2质量份,除此以外,与实施例1同样地操作而制作二次电池。

[0066] <比较例1>

[0067] 在负极的制作中,不混合第1负极合剂浆料和第2负极合剂浆料,仅将第2负极合剂浆料涂布于负极集电体的两面,除此以外,与实施例1同样地操作而制作二次电池。

[0068] <比较例2>

[0069] 在负极的制作中,将95质量份的石墨、5质量份的SiO₂、0.5质量份的SWCNT、1质量份的CMC以及1质量份的SBR混合,适量加入水,制备第3负极合剂浆料,仅将第3负极合剂浆料涂布于负极集电体的两面,除此以外,与实施例1同样地操作而制作二次电池。

[0070] <比较例3>

[0071] 在负极的制作中,从负极集电体的卷内端部至卷外端部,一边使第1负极合剂浆料与第2负极合剂浆料的混合比从1:0到0:1连续地变化一边进行涂布,除此以外,与实施例1同样地操作而制作二次电池。

[0072] <比较例4>

[0073] 在负极的制作中,将第3负极合剂浆料中所含的SWCNT的量设为0.1质量份,除此以外,与比较例2同样地操作而制作二次电池。

[0074] <比较例5>

[0075] 在负极的制作中,将第3负极合剂浆料中所含的SWCNT的量设为0.3质量份,除此以外,与比较例2同样地操作而制作二次电池。

[0076] <比较例6>

[0077] 在负极的制作中,将第3负极合剂浆料中所含的SWCNT的量设为1质量份,除此以外,与比较例2同样地操作而制作二次电池。

[0078] [容量维持率的评价]

[0079] 将实施例和比较例的非水电解质二次电池在环境温度25℃下,以1C的恒定电流充电至4.2V后,以4.2V的恒定电压充电至电流值成为0.05C。放置20分钟后,以0.5C的恒定电流放电至2.5V。将该充放电作为1个循环,进行300个循环。通过下式,求得各实施例和各比较例的非水电解质二次电池的充放电循环中的容量维持率。

[0080] 容量维持率=(第300个循环的放电容量/第1个循环的放电容量)×100

[0081] 表1汇总了实施例和比较例的非水电解质二次电池的容量维持率的评价结果。另外,表1还一并示出卷内端部和卷外端部的导电剂的含有率、及负极合剂层中的导电剂的含有率(负极合剂层整体的平均的含有率)。

[0082] [表1]

	导电剂的含有率 [质量%]			容量维持率 [%]
	卷内端部	卷外端部	整体	
实施例 1	0	1	0.5	87
实施例 2	0	0.2	0.1	78
实施例 3	0	0.6	0.3	81
实施例 4	0	2	1	86
比较例 1	0	0	0	70
比较例 2	0.5	0.5	0.5	77
比较例 3	1	0	0.5	73
比较例 4	0.1	0.1	0.1	71
比较例 5	0.3	0.3	0.3	71
比较例 6	1	1	1	73

[0083] [表1]

[0084] 实施例的电池与不含导电剂的比较例1的电池相比,容量维持率提高。另外,实施例的电池与在负极合剂层的整体中均匀地包含导电剂的比较例2和比较例4~6的电池相比,容量维持率提高。此外,实施例的电池与负极合剂层的卷内端部的导电剂的含有率高的比较例3的电池相比,容量维持率提高。如此地,从表1所示的结果可知,在导电剂的特定的配置方法中,显著地发挥容量维持率的提高效果。

[0085] 附图标记说明

[0086] 10 二次电池;11 正极、卷内端部;12 负极;13 间隔件;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;28 卷绕轴;30 正极集电体;32 正极合剂层;34 正极露出部;40 负极集电体;42 负极合剂层;42a 卷内端部;42b 卷外端部;44 负极露出部

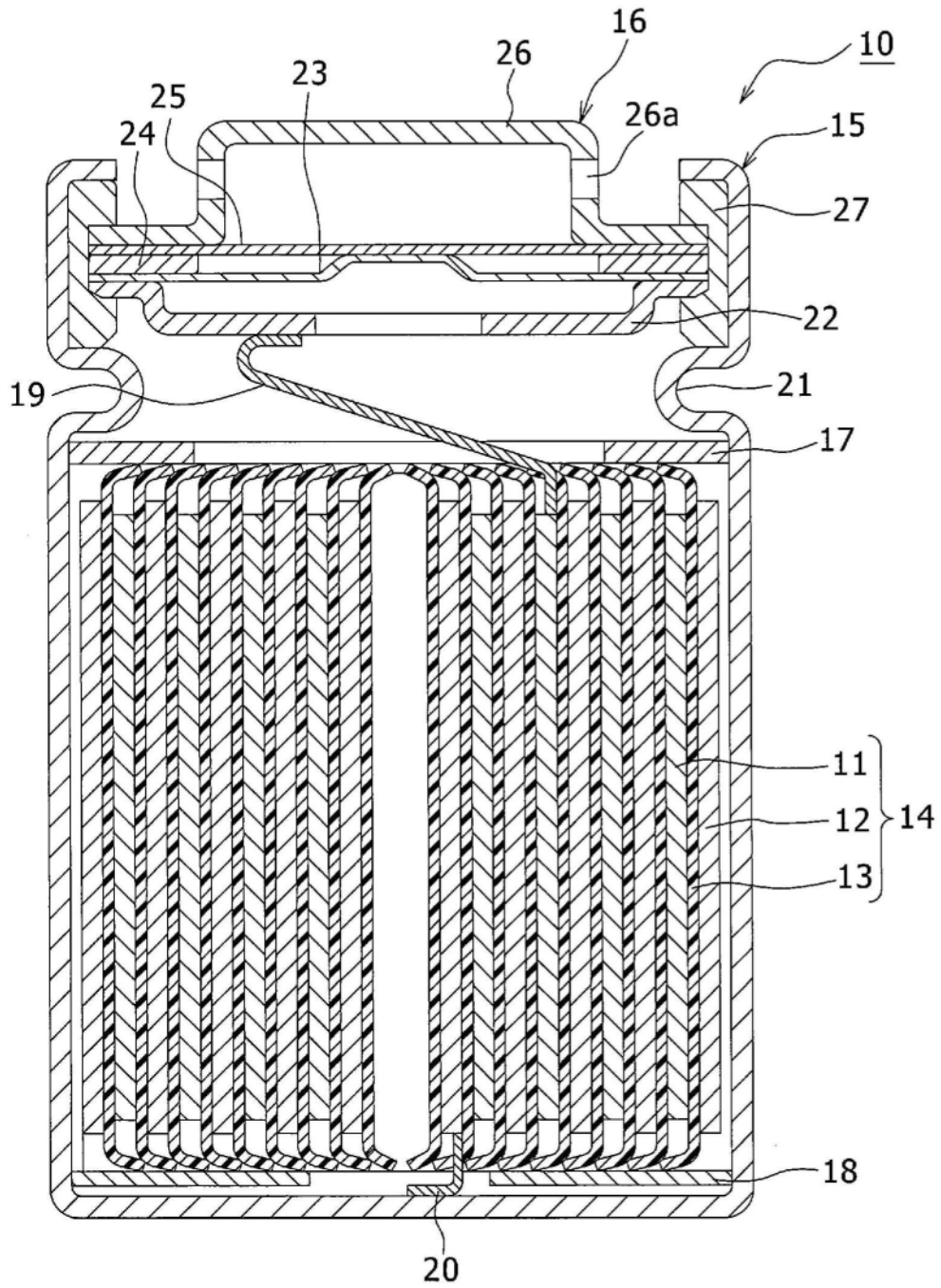


图1

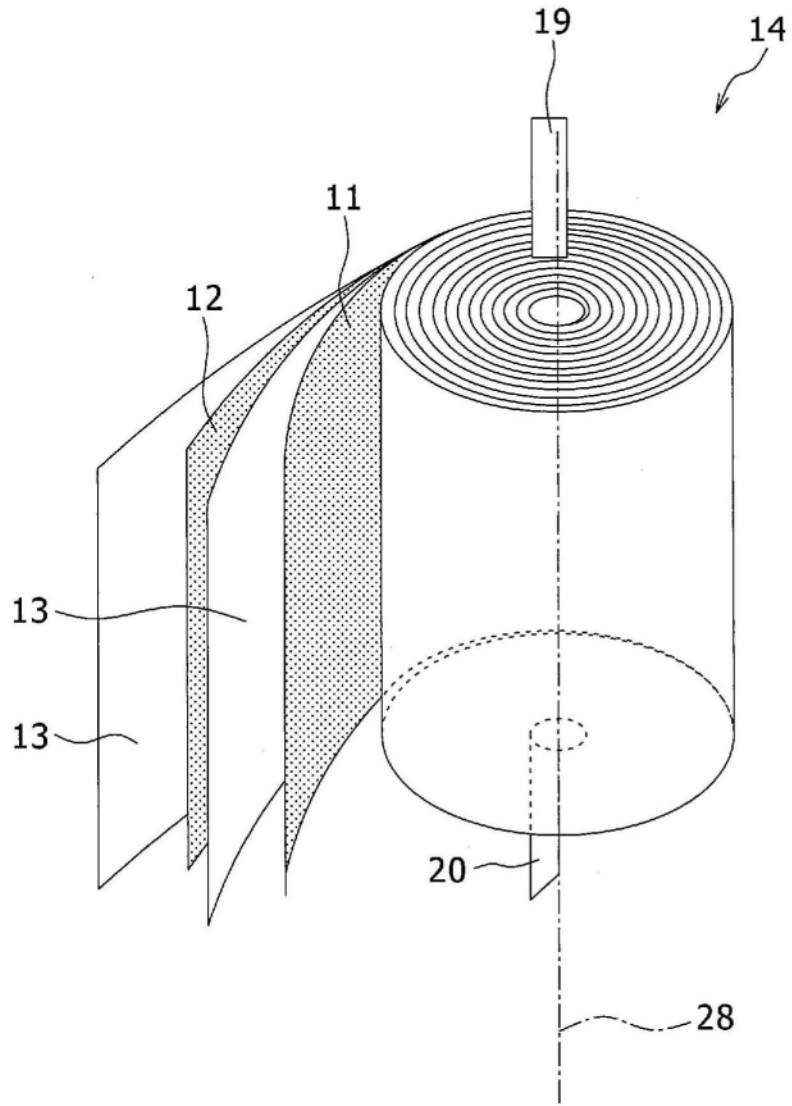


图2

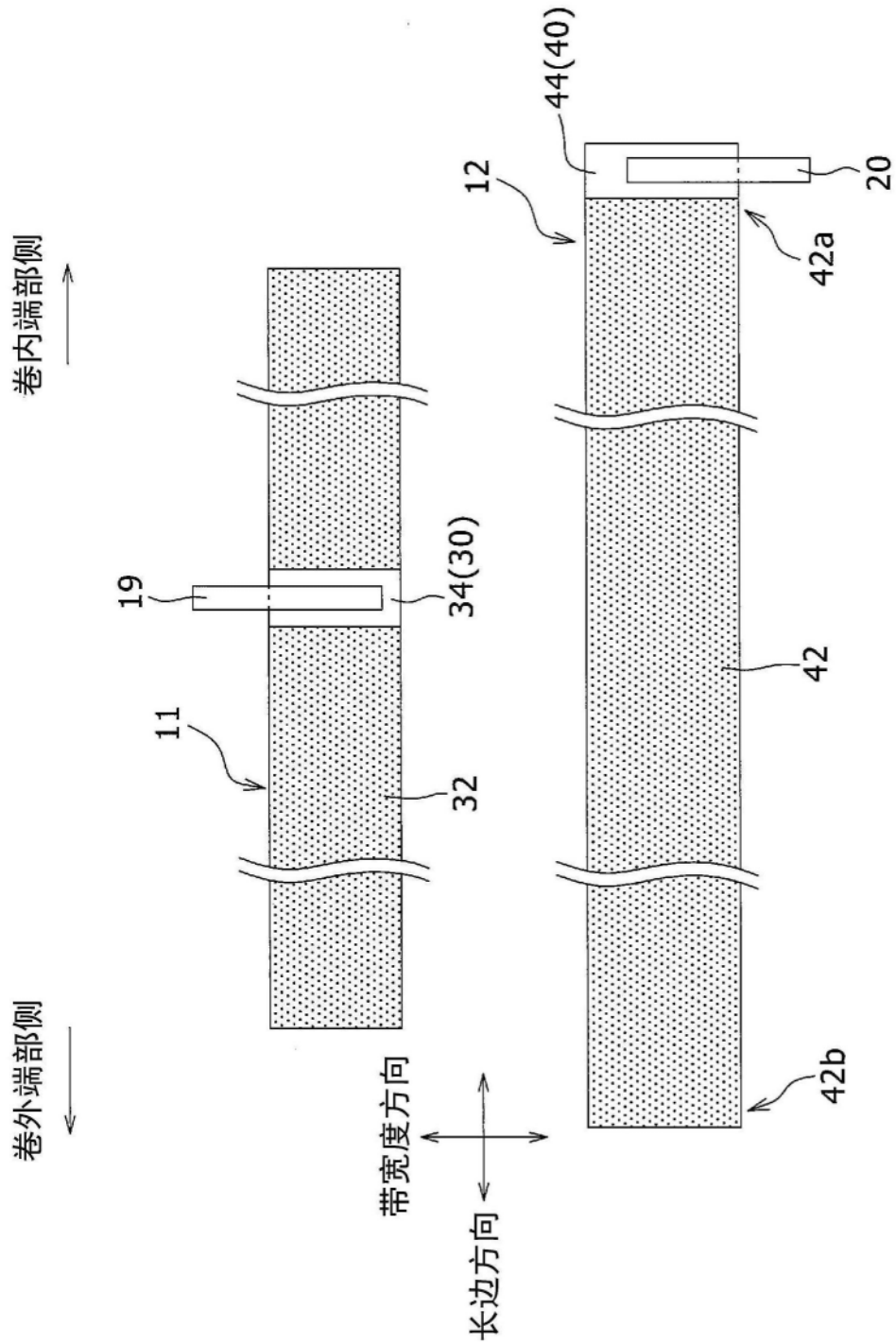


图3

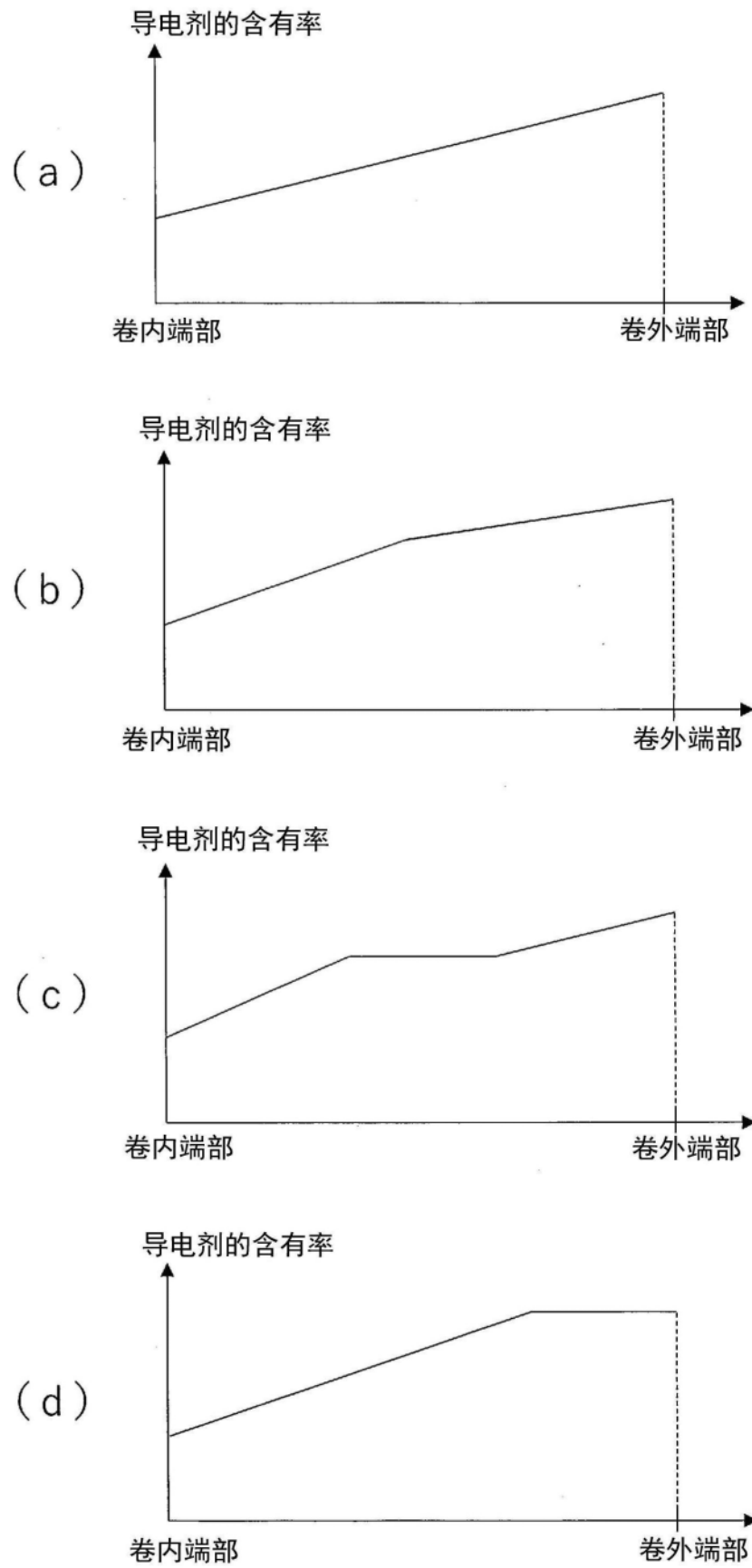


图4