



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118679596 A

(43) 申请公布日 2024. 09. 20

(21) 申请号 202380020532.9

(22) 申请日 2023.02.09

(30) 优先权数据

2022-021097 2022.02.15 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/004312 2023.02.09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/157746 JA 2023.08.24

(71) 申请人 松下新能源株式会社

地址 日本

(72) 发明人 中土洋辉 田下敬光 加藤木晶大

(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 4/133 (2006.01)

H01M 4/134 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/48 (2006.01)

H01M 4/587 (2006.01)

H01M 10/0525 (2006.01)

H01M 10/0566 (2006.01)

H01M 10/0587 (2006.01)

H01M 50/107 (2006.01)

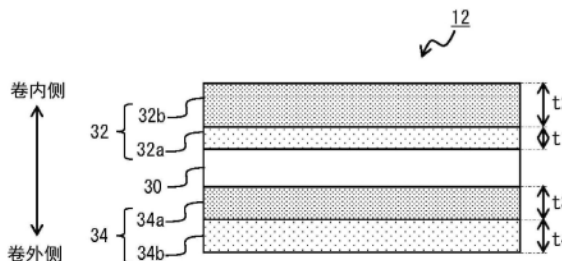
权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

非水电解质二次电池

(57) 摘要

本发明提供一种高容量且快速充电循环特性优异的非水电解质二次电池。作为本申请的一个方式的非水电解质二次电池具备卷绕型的电极体、电解液和收容电极体及电解液的圆筒形的外包装体,负极具有负极集电体、形成于负极集电体的卷内侧表面的卷内侧负极合剂层和形成于负极集电体的卷外侧表面的卷外侧负极合剂层,卷内侧负极合剂层及卷外侧负极合剂层具有与负极集电体相面对的第1负极合剂层和与正极相面对的第2负极合剂层,第1负极合剂层包含内部空隙率为6%~20%的石墨粒子,第2负极合剂层包含内部空隙率为5%以下的石墨粒子,在卷内侧负极合剂层中,第1负极合剂层的厚度t1和第2负极合剂层的厚度t2满足t1/t2<1。



1. 一种非水电解质二次电池,其具备将正极与负极夹隔着间隔件卷绕而得的电极体、电解液和收容所述电极体及所述电解液的圆筒形的外包装体,

所述负极具有负极集电体、在所述负极集电体的卷内侧表面形成的卷内侧负极合剂层和在所述负极集电体的卷外侧表面形成的卷外侧负极合剂层,

所述卷内侧负极合剂层及所述卷外侧负极合剂层具有与所述负极集电体相面对的第1负极合剂层和与所述正极相面对的第2负极合剂层,

所述第1负极合剂层包含内部空隙率为6%~20%的石墨粒子,

所述第2负极合剂层包含内部空隙率为5%以下的石墨粒子,

在所述卷内侧负极合剂层中,所述第1负极合剂层的厚度 t_1 和所述第2负极合剂层的厚度 t_2 满足 $t_1/t_2 < 1$ 。

2. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池,其中,

在所述卷外侧负极合剂层中,所述第1负极合剂层的厚度 t_3 和所述第2负极合剂层的厚度 t_4 满足 $1 \leq t_3/t_4 \leq 3$ 。

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 t_1 和所述 t_2 满足 $1/3 \leq t_1/t_2 < 1$ 。

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,

所述第1负极合剂层及所述第2负极合剂层中的至少一者包含Si系材料。

非水电解质二次电池

技术领域

[0001] 本申请涉及一种非水电解质二次电池。

背景技术

[0002] 非水电解质二次电池被作为高能量密度的二次电池广泛地利用。通常而言,使用石墨作为非水电解质二次电池的负极活性物质。专利文献1中,公开了在负极合剂层的表面侧分布大量的内部空隙率小的石墨粒子的技术。专利文献1中记载,根据该技术,石墨粒子从负极集电体的剥离得到抑制,快速充电循环特性提高。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:国际公开第2019/239652号

发明内容

[0006] 近年来,以电动汽车的普及等为背景,越来越要求快速充电循环特性的提高。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,由于难以在负极的卷内侧和卷外侧均匀地进行充放电反应,因此快速充电循环特性易于降低。推测是因为,保持在负极的卷内侧的电解液量与保持在负极的卷外侧的电极液量相比较少。专利文献1对卷内侧及卷外侧的充放电反应的均匀化没有进行研究,仍有改良的余地。

[0007] 本申请的目的在于,提供一种高容量且快速充电循环特性优异的非水电解质二次电池。

[0008] 作为本申请的一个方式的非水电解质二次电池的特征在于,具备将正极与负极夹隔着间隔件卷绕而得的电极体、电解液和收容电极体及电解液的圆筒形的外包装体,负极具有负极集电体、形成于负极集电体的卷内侧表面的卷内侧负极合剂层和形成于负极集电体的卷外侧表面的卷外侧负极合剂层,卷内侧负极合剂层及卷外侧负极合剂层具有与负极集电体相面对的第1负极合剂层和与正极相面对的第2负极合剂层,第1负极合剂层包含内部空隙率为6%~20%的石墨粒子,第2负极合剂层包含内部空隙率为5%以下的石墨粒子,在卷内侧负极合剂层中,第1负极合剂层的厚度 t_1 和第2负极合剂层的厚度 t_2 满足 $t_1/t_2 < 1$ 。

[0009] 根据本申请的非水电解质二次电池,能够提高电池容量及快速充电循环特性。

附图说明

[0010] 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视图。

[0011] 图2是实施方式的一例的负极的剖视图。

[0012] 图3是表示实施方式的一例的石墨粒子的剖面的示意图。

具体实施方式

[0013] 以下,在参照附图的同时,对本申请的圆筒形的二次电池的实施方式的一例进行

详细说明。需要说明的是,在以下的说明中,具体的形状、材料、数值、方向等是为了使本申请的理解容易的例示,可以根据非水电解质二次电池的规格来适当地变更。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,从最初就设想为将它们的特征部分恰当地组合使用。

[0014] 图1是作为实施方式的一例的圆筒形的二次电池10的轴向剖视图。图1所示的二次电池10在外包装体15中收容有电极体14及非水电解质(电解液)。电极体14具有将正极11与负极12夹隔着间隔件13卷绕而成的卷绕型的结构。本申请说明书中,所谓“卷内侧”意指电极体14的卷绕中心侧,所谓“卷外侧”意指电极体14的外周侧。另外,以下为了说明的方便,将封口体16侧设为“上”、将外包装体15的底部侧设为“下”而进行说明。

[0015] 外包装体15的开口端部由封口体16封堵,由此将二次电池10的内部密闭。在电极体14的上下,分别设有绝缘板17、18。正极引线19穿过绝缘板17的贯穿孔向上方延伸,焊接于作为封口体16的底板的滤片22的下表面。二次电池10中,与滤片22电连接的作为封口体16的顶板的帽26成为正极端子。另一方面,负极引线20穿过绝缘板18的贯穿孔,向外包装体15的底部侧延伸,焊接于外包装体15的底部内表面。二次电池10中,外包装体15成为负极端子。需要说明的是,在负极引线20设置于终端部的情况下,负极引线20穿过绝缘板18的外侧,向外包装体15的底部侧延伸,焊接于外包装体15的底部内表面。

[0016] 外包装体15例如为有底圆筒形的金属制外包装罐。在外包装体15与封口体16之间设有衬垫27,确保二次电池10的内部的密闭性。外包装体15具有例如从外侧冲压侧面部而形成的开槽部21。开槽部21优选沿着外包装体15的圆周方向以环状形成,以其上表面夹隔着衬垫27支承封口体16。

[0017] 封口体16具有从电极体14侧起依次层叠的滤片22、下阀体23、绝缘构件24、上阀体25以及帽26。构成封口体16的各构件例如具有圆板形或环形,除去绝缘构件24以外的各构件被相互电连接。下阀体23与上阀体25在各自的中央部被相互连接,在各自的周缘部之间夹设有绝缘构件24。当因异常发热而使电池的内压升高时,例如下阀体23断裂,由此上阀体25向帽26侧膨胀而脱离下阀体23,从而阻断两者的电连接。当内压进一步升高时,上阀体25断裂,从帽26的开口部26a排出气体。

[0018] 以下,对构成二次电池10的正极11、负极12、间隔件13及非水电解质、特别是对负极12进行详细说明。

[0019] [负极]

[0020] 图2是作为实施方式的一例的负极12的剖视图。如图2所示,负极12具有负极集电体30、形成于负极集电体30的卷内侧表面的卷内侧负极合剂层32和形成于负极集电体30的卷外侧表面的卷外侧负极合剂层34。卷内侧负极合剂层32具有与负极集电体30相面对的第1负极合剂层32a和与正极11相面对的第2负极合剂层32b。卷外侧负极合剂层34具有与负极集电体30相面对的第1负极合剂层34a和与正极11相面对的第2负极合剂层34b。

[0021] 负极集电体30例如可以使用铜等在负极的电位范围中稳定的金属的箔、在表层配置有该金属的膜等。负极集电体30的厚度例如为 $5\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 。

[0022] 卷内侧负极合剂层32及卷外侧负极合剂层34包含作为负极活性物质的石墨粒子40。作为石墨粒子40,可以例示出天然石墨、人造石墨等。从后述的内部空隙率的调整容易度等方面考虑,石墨粒子40优选包含人造石墨。

[0023] 图3是表示石墨粒子40的剖面的示意图。如图3所示,石墨粒子40在石墨粒子40的剖视中具有没有从粒子内部连通到粒子表面的被封闭的空隙42(以下称作内部空隙42)和从粒子内部连通到粒子表面的空隙44(以下称作外部空隙44)。

[0024] 石墨粒子40的基于X射线广角衍射法的(002)面的面间隔(d_{002})例如优选为0.3354nm以上,更优选为0.3357nm以上,另外,优选为小于0.340nm,更优选为0.338nm以下。另外,石墨粒子40的利用X射线衍射法求出的微晶尺寸($L_c(002)$)例如优选为5nm以上,更优选为10nm以上,另外,优选为300nm以下,更优选为200nm以下。在面间隔(d_{002})及微晶尺寸($L_c(002)$)满足上述范围的情况下,与不满足上述范围的情况相比,有电池容量变大的趋势。

[0025] 本实施方式的石墨粒子40包含内部空隙率为6%~20%的石墨粒子(以下称作石墨粒子A)和内部空隙率为5%以下的石墨粒子(以下称作石墨粒子B)。从抑制快速充电循环特性的降低等方面考虑,石墨粒子A的内部空隙率为6%~20%即可,然而优选为6%~15%,更优选为6%~10%。从抑制快速充电循环特性的降低等方面考虑,石墨粒子B的内部空隙率为5%以下即可,然而优选为0.5%~5%,更优选为1%~5%。此处,所谓石墨粒子的内部空隙率,是根据石墨粒子的内部空隙42的面积相对于石墨粒子的截面积的比例求出的二维值。而且,石墨粒子的内部空隙率可以通过以下的步骤求出。

[0026] <内部空隙率的测定方法>

[0027] (1)使负极12的剖面露出。作为使剖面露出的方法,例如可以举出如下的方法,即,切掉负极的一部分,用离子铣削装置(例如HITACHI HIGH-TECH公司制、IM4000PLUS)进行加工,使负极12的剖面露出。

[0028] (2)使用扫描型电子显微镜,拍摄上述露出的负极12的剖面的反射电子像。拍摄反射电子像时的倍率为3千倍到5千倍。

[0029] (3)将通过上述操作得到的剖面像导入计算机中,使用图像分析软件(例如美国国立卫生研究所制、ImageJ)进行二值化处理,得到将剖面像内的粒子剖面变换为黑色、将存在于粒子剖面的空隙变换为白色的二值化处理图像。

[0030] (4)从二值化处理图像中,选择粒径 $5\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 的石墨粒子A、B,算出该石墨粒子剖面的面积以及存在于该石墨粒子剖面的内部空隙的面积。此处,所谓石墨粒子剖面的面积,是指由石墨粒子的外周包围的区域的面积、即石墨粒子的全部剖面部分的面积。另外,关于存在于石墨粒子剖面的空隙中的宽度为 $3\mu\text{m}$ 以下的空隙,由于有时在图像分析上难以判别是内部空隙还是外部空隙,因此可以将宽度为 $3\mu\text{m}$ 以下的空隙作为内部空隙。此后,根据所算出的石墨粒子剖面的面积及石墨粒子剖面的内部空隙的面积,算出石墨粒子的内部空隙率(石墨粒子剖面的内部空隙的面积 $\times 100$ /石墨粒子剖面的面积)。石墨粒子A、B的内部空隙率设为石墨粒子A、B各自10个的平均值。

[0031] 石墨粒子A例如可以如下所示地制作。将成为主原料的焦炭(前体)粉碎为规定尺寸,将它们用粘结剂凝聚后,进一步进行加压成形而制作块状的成形体。此时,块状的成形体的密度例如为 $1.6\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.9\text{g}/\text{cm}^3$ 。其后,将该块状的成形体在 2600°C 以上的温度进行烧成,使之石墨化。将石墨化后的块状的成形体粉碎、筛分,由此得到所期望的尺寸的石墨粒子A。此处,利用添加到块状的成形体中的挥发成分的量,可以将内部空隙率调整为6%~20%。在添加到焦炭(前体)中的粘结剂的一部分在烧成时挥发的情况下,可以使用粘结剂

作为挥发成分。作为此种粘结剂可以例示出沥青。

[0032] 石墨粒子B例如可以如下所示地制作。将成为主原料的焦炭(前体)粉碎为规定尺寸,在利用粘结剂使它们凝聚的状态下,在2600°C以上的温度进行烧成,使之石墨化后,进行筛分,由此得到所期望的尺寸的石墨粒子B。此处,利用粉碎后的前体的粒径、凝聚了的状态的前体的粒径等,可以将内部空隙率调整为5%以下。例如,通过增大粉碎后的前体的粒径,可以减小内部空隙率。粉碎后的前体的平均粒径(体积换算的中值粒径、以下有时称作D50)可以为12 μm ~20 μm 的范围。

[0033] 本实施方式中,第1负极合剂层32a、34a(以下有时将第1负极合剂层32a、34a一并称作第1负极合剂层)包含石墨粒子A,第2负极合剂层32b、34b(以下有时将第2负极合剂层32b、34b一并称作第2负极合剂层)包含石墨粒子B。另外,在卷内侧负极合剂层32中,第1负极合剂层32a的厚度 t_1 和第2负极合剂层32b的厚度 t_2 满足 $t_1/t_2 < 1$ 。由此,能够兼顾高容量化和快速充电循环特性的提高。通过使第1负极合剂层包含石墨粒子A,能够增大电池容量。另外,通过在卷内侧使包含石墨粒子B的第2负极合剂层32b比第1负极合剂层32a厚,能够容易地保持电解液。需要说明的是,第1负极合剂层可以包含石墨粒子A以外的石墨粒子,第2负极合剂层可以包含石墨粒子B以外的石墨粒子。

[0034] t_1 和 t_2 优选满足 $1/3 \leq t_1/t_2 < 1$,更优选满足 $1/3 \leq t_1/t_2 \leq 9/11$ 。

[0035] 在卷外侧负极合剂层34中,第1负极合剂层34a的厚度 t_3 和第2负极合剂层34b的厚度 t_4 优选满足 $1 \leq t_3/t_4 \leq 3$ 。从高容量化的观点出发,优选 t_1/t_2 与 t_3/t_4 的积为1。

[0036] 下面,对形成卷内侧负极合剂层32及卷外侧负极合剂层34的方法进行说明。例如,首先,将包含石墨粒子A的负极活性物质、粘结剂和水等溶剂混合,制备第1负极合剂浆料。在此以外将包含石墨粒子B的负极活性物质、粘结剂和水等溶剂混合,制备第2负极合剂浆料。此后,在负极集电体的两面涂布第1负极合剂浆料并干燥后,在第1负极合剂浆料的涂膜上,在两面涂布第2负极合剂浆料并干燥。继而,利用压延辊压延第1负极合剂层及第2负极合剂层,由此可以形成卷内侧负极合剂层32及卷外侧负极合剂层34。需要说明的是,上述方法中,在涂布第1负极合剂浆料并使之干燥后涂布第2负极合剂浆料,然而也可以在涂布第1负极合剂浆料后、在干燥前涂布第2负极合剂浆料。另外,也可以在涂布第1负极合剂浆料、使之干燥并压延后在第1负极合剂层上涂布第2负极合剂浆料。

[0037] 第1负极合剂层及第2负极合剂层可以在本实施方式中使用的石墨粒子A、B以外还包含能够可逆地吸储、释放锂离子的其他负极活性物质。例如,第1负极合剂层及第2负极合剂层的至少一者可以包含Si系材料。由于Si系材料与石墨相比能够吸储更多的锂离子,因此能够将电池进一步高容量化。作为Si系材料,可以例示出Si、包含Si的合金、以 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$)表示的Si氧化物、以 $\text{Li}_{2y}\text{SiO}_{(2+y)}$ ($0 < y < 2$)表示的在硅酸锂相中分散有Si的微粒的含Si材料以及在碳相中分散有Si的微粒的含Si材料等。Si系材料优选包含 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$)。在第1负极合剂层及第2负极合剂层中,关于Si系材料相对于负极活性物质的总质量的比例,从提高电池容量、抑制充放电循环特性的降低等观点出发,优选为1质量%~10质量%,更优选为3质量%~7质量%。

[0038] 第1负极合剂层及第2负极合剂层可以进一步包含粘结剂。作为粘结剂,例如可以举出氟系树脂、聚酰亚胺系树脂、丙烯酸系树脂、聚烯烃系树脂、聚丙烯腈(PAN)、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、腈-丁二烯橡胶(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。它们可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0039] 第1负极合剂层及第2负极合剂层可以进一步包含导电剂。作为导电剂,例如可以举出炭黑(CB)、乙炔黑(AB)、科琴黑、碳纳米管(CNT)、石墨烯、石墨等碳系粒子等。它们可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0040] [正极]

[0041] 正极11例如由金属箔等正极集电体和形成于正极集电体上的正极合剂层构成。正极集电体可以使用铝等在正极的电位范围中稳定的金属的箔、在表层配置有该金属的膜等。正极合剂层例如包含正极活性物质、粘结剂、导电剂等。例如将包含正极活性物质、粘结剂、导电剂等的正极合剂浆料涂布于正极集电体上、并进行干燥而形成正极合剂层后,对该正极合剂层进行压延,由此可以制作正极11。

[0042] 作为正极活性物质,可以例示出含有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:Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、B中的至少一种、 $0 < x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.9$ 、 $2.0 \leq z \leq 2.3$)。它们可以单独使用一种,也可以混合使用多种。从能够实现非水电解质二次电池的高容量化的方面考虑,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: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。

[0043] 导电剂例如可以举出炭黑(CB)、乙炔黑(AB)、科琴黑、碳纳米管(CNT)、石墨烯、石墨等碳系粒子等。它们可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0044] 粘结剂例如可以举出聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVdF)等氟系树脂、聚酰亚胺系树脂、丙烯酸系树脂、聚烯烃系树脂、聚丙烯腈(PAN)等。它们可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0045] [间隔件]

[0046] 间隔件13例如使用具有离子透过性及绝缘性的多孔性片材等。作为多孔性片材的具体例,可以举出微多孔薄膜、织布、无纺布等。作为间隔件的材质,适合为聚乙烯、聚丙烯等烯烃系树脂、纤维素等。间隔件13可以是具有纤维素纤维层及烯烃系树脂等热塑性树脂纤维层的层叠体。另外,也可以是包含聚乙烯层及聚丙烯层的多层间隔件,也可以使用在间隔件13的表面涂布有芳族聚酰胺系树脂、陶瓷等材料的构件。

[0047] [非水电解质]

[0048] 非水电解质是包含非水溶剂以及溶解于非水溶剂中的电解质盐的液体电解质(电解液)。非水溶剂例如可以使用酯类、醚类、乙腈等腈类、二甲基甲酰胺等酰胺类以及它们的两种以上的混合溶剂等。非水溶剂可以含有将这些溶剂的氢的至少一部分用氟等卤素原子取代了的卤素取代物。

[0049] 作为上述酯类的例子,可以举出碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯等环状碳酸酯、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸甲基异丙酯等链状碳酸酯、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯等环状羧酸酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯(MP)、丙酸乙酯等链状羧酸酯等。

[0050] 作为上述醚类的例子,可以举出1,3-二氧杂环戊烷、4-甲基-1,3-二氧杂环戊烷、

四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、环氧丙烷、1,2-环氧丁烷、1,3-二噁烷、1,4-二噁烷、1,3,5-三噁烷、呋喃、2-甲基呋喃、1,8-桉叶素、冠醚等环状醚、1,2-二甲氧基乙烷、二乙醚、二丙醚、二异丙醚、二丁醚、二己醚、乙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、甲基苯醚、乙基苯醚、丁基苯醚、戊基苯醚、甲氧基甲苯、苄基乙醚、二苯醚、二苄醚、邻二甲氧基苯、1,2-二乙氧基乙烷、1,2-二丁氧基乙烷、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二丁醚、1,1-二甲氧基甲烷、1,1-二乙氧基乙烷、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚等链状醚类等。

[0051] 优选使用氟代碳酸亚乙酯 (FEC) 等氟代环状碳酸酯、氟代链状碳酸酯、氟代丙酸甲酯 (FMP) 等氟代链状羧酸酯等作为上述卤素取代物。

[0052] 电解质盐优选为锂盐。作为锂盐的例子,可以举出 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_4)$ 、 $\text{LiPF}_{6-x}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x$ ($1 < x < 6$, n 为1或2)、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、氯硼烷锂、低级脂肪族羧酸锂、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Li}(\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2)$ 等硼酸盐类、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ ($\{m, n\}$ 为1以上的整数)等酰亚胺盐类等。锂盐可以单独使用一种这些物质,也可以混合使用多种。它们之中,从离子传导性、电化学的稳定性等观点出发,优选使用 LiPF_6 。锂盐的浓度优选设为每1L溶剂中0.8~1.8mol。

[0053] 实施例

[0054] 以下,利用实施例对本申请进一步进行说明,然而本申请并不限定于这些实施例。

[0055] <实施例1>

[0056] [正极的制作]

[0057] 使用粒子状的以 $\text{LiCo}_{0.979}\text{Zr}_{0.001}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 表示的锂过渡金属氧化物作为正极活性物质。以使上述正极活性物质为95质量份、作为导电剂的乙炔黑 (AB) 为2.5质量份、作为粘结剂的聚偏氟乙烯粉末为2.5质量份的方式混合,进一步加入适量的N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP),制备出正极合剂浆料。将该浆料利用刮板法涂布在由铝箔(厚度 $15\mu\text{m}$)制成的正极集电体的两面,将涂膜干燥后,利用压延辊压延涂膜,制作出在正极集电体的两面形成有正极合剂层的正极。

[0058] [石墨粒子A的制作]

[0059] 将焦炭粉碎至平均粒径(D50)为 $15\mu\text{m}$,向粉碎了的焦炭中添加作为粘结剂的沥青,使焦炭凝聚。对该凝聚物施加各向同性的压力而制作出具有 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度的块状的成形体。将该块状的成形体在 2800°C 的温度烧成而石墨化后,将石墨化了的块状的成形体粉碎,使用250目的筛子进行筛分,得到平均粒径(D50)为 $23\mu\text{m}$ 的石墨粒子A。

[0060] [石墨粒子B的制作]

[0061] 将焦炭粉碎至平均粒径(D50)为 $12\mu\text{m}$,向粉碎了的焦炭中添加作为粘结剂的沥青,使之凝聚至平均粒径(D50)为 $17\mu\text{m}$ 。将该凝聚物在 2800°C 的温度烧成而石墨化。然后,将石墨化了的块状的成形体粉碎,使用250目的筛子进行筛分,得到平均粒径(D50)为 $23\mu\text{m}$ 的石墨粒子B。

[0062] [负极的制作]

[0063] 将石墨粒子A和SiO以95:5的质量比混合而制成第1负极活性物质。将100质量份的第1负极活性物质、1质量份的羧甲基纤维素(CMC)和1质量份的苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶(SBR)混合,将该混合物在水中混炼,制备出第1负极合剂浆料。

[0064] 将石墨粒子B和SiO以95:5的质量比混合而制成第2负极活性物质。将100质量份的

第2负极活性物质、1质量份的CMC和1质量份的SBR混合,将该混合物在水中混炼,制备出第2负极合剂浆料。

[0065] 将第1负极合剂浆料利用刮板法涂布在由铜箔制成的负极集电体的两面,使之干燥而形成第1负极合剂层。进一步在第1负极合剂层上涂布上述的第2负极合剂浆料,进行干燥而形成第2负极合剂层。此时,第1负极合剂浆料与第2负极合剂浆料的每单位面积的涂布质量比在卷内侧设为45:55,在卷外侧设为55:45。需要说明的是,在卷内侧和卷外侧,使第1负极合剂浆料及第2负极合剂浆料的每单位面积的涂布质量的合计大致相同。利用压延辊压延第1负极合剂层及第2负极合剂层,制作出负极。在压延后, t_1/t_2 为9/11, t_3/t_4 为11/9。另外,在所制作的负极中,测定出石墨粒子A及石墨粒子B的内部空隙率,其结果分别为8%和3%。

[0066] [非水电解质二次电池的制作]

[0067] (1) 在正极集电体安装正极引线、在负极集电体安装负极引线后,在正极与负极之间夹隔着由聚乙烯制微多孔膜制成的间隔件地进行卷绕,制作出卷绕型的电极体。

[0068] (2) 在电极体的上下分别配置绝缘板,将负极引线焊接于外壳主体,将正极引线焊接于封口体,将电极体收容于外壳主体内。

[0069] (3) 向外壳主体内通过减压方式注入非水电解质后,将外壳主体的开口部夹隔着衬垫用封口体密封。将其作为非水电解质二次电池。

[0070] <实施例2>

[0071] 除了在负极的制作中将第1负极合剂浆料与第2负极合剂浆料的每单位面积的涂布质量比调整为在卷内侧为40:60、在卷外侧为60:40以外,与实施例1同样地制作出试验电池。需要说明的是,在压延后, t_1/t_2 为2/3, t_3/t_4 为3/2。

[0072] <实施例3>

[0073] 除了在负极的制作中将第1负极合剂浆料与第2负极合剂浆料的每单位面积的涂布质量比调整为在卷内侧为30:70、在卷外侧为70:30以外,与实施例1同样地制作出试验电池。需要说明的是,在压延后, t_1/t_2 为3/7, t_3/t_4 为7/3。

[0074] <实施例4>

[0075] 除了在负极的制作中将第1负极合剂浆料与第2负极合剂浆料的每单位面积的涂布质量比调整为在卷内侧为25:75、在卷外侧为75:25以外,与实施例1同样地制作出试验电池。需要说明的是,在压延后, t_1/t_2 为1/3, t_3/t_4 为3。

[0076] <实施例5>

[0077] 除了在负极的制作中将第1负极合剂浆料与第2负极合剂浆料的每单位面积的涂布质量比调整为在卷内侧为40:60、在卷外侧为50:50以外,与实施例1同样地制作出试验电池。需要说明的是,在压延后, t_1/t_2 为2/3, t_3/t_4 为1。

[0078] <比较例1>

[0079] 除了在负极的制作中在第2负极合剂浆料的制备时替代石墨粒子B而使用石墨粒子A、将第1负极合剂浆料与第2负极合剂浆料的每单位面积的涂布质量比调整为在卷内侧及卷外侧为50:50以外,与实施例1同样地制作出试验电池。需要说明的是,在压延后, t_1/t_2 及 t_3/t_4 均为1。

[0080] <比较例2>

[0081] 除了在负极的制作中将第1负极合剂浆料与第2负极合剂浆料的每单位面积的涂布质量比调整为在卷内侧及卷外侧为50:50以外,与实施例1同样地制作出试验电池。需要说明的是,在压延后,t1/t2及t3/t4均为1。

[0082] [容量保持率的评价]

[0083] 在环境温度25℃下将各实施例及各比较例的试验电池以1It恒电流充电至4.2V后,以4.2V恒电压充电至1/20It。其后,以1It恒电流放电至2.75V。将该充放电设为1个循环,进行300个循环。利用以下的式子,求出各实施例及各比较例的试验电池的充放电循环中的容量保持率。

[0084] 容量保持率=(第300个循环的放电容量/第1个循环的放电容量)×100

[0085] 表1中汇总了各实施例及各比较例的试验电池的容量保持率的评价结果。另外,表1中还一并表示出第1负极合剂层及第2负极合剂层所包含的石墨粒子的内部空隙率、以及卷内侧及卷外侧的第1负极合剂层与第2负极合剂层的厚度的比(t1/t2、t3/t4)。

[0086] [表1]

	石墨粒子的内部空隙率 [%]		第1层与第2层的 厚度的比		容量保持率 [%]
	第1层	第2层	卷内侧 (t1/t2)	卷外侧 (t3/t4)	
实施例 1	8	3	9/11	11/9	77
[0087] 实施例 2	8	3	2/3	3/2	80
实施例 3	8	3	3/7	7/3	80
实施例 4	8	3	1/3	3	77
实施例 5	8	3	2/3	1	80
比较例 1	8	8	1	1	71
比较例 2	8	3	1	1	75

[0088] 第2层:第2负极合剂层,第1层:第1负极合剂层

[0089] 实施例的电池与比较例的电池相比容量保持率提高。可以认为,在实施例的电池中,在负极集电体的卷内侧及卷外侧,形成具有规定的构成的负极合剂层,由此实现卷内侧及卷外侧的充放电反应的均匀化,容量保持率提高。需要说明的是,从电池容量的观点出发,与实施例5相比更优选实施例1~4。

[0090] 附图标记说明

[0091] 10二次电池,11正极,12负极,13间隔件,14电极体,15外包装体,16封口体,17、18绝缘板,19正极引线,20负极引线,21开槽部,22滤片,23下阀体,24绝缘构件,25上阀体,26帽,26a开口部,27衬垫,30负极集电体,32卷内侧负极合剂层,34卷外侧负极合剂层,32a、34a第1负极合剂层,32b、34b第2负极合剂层,40石墨粒子,42内部空隙,44外部空隙。

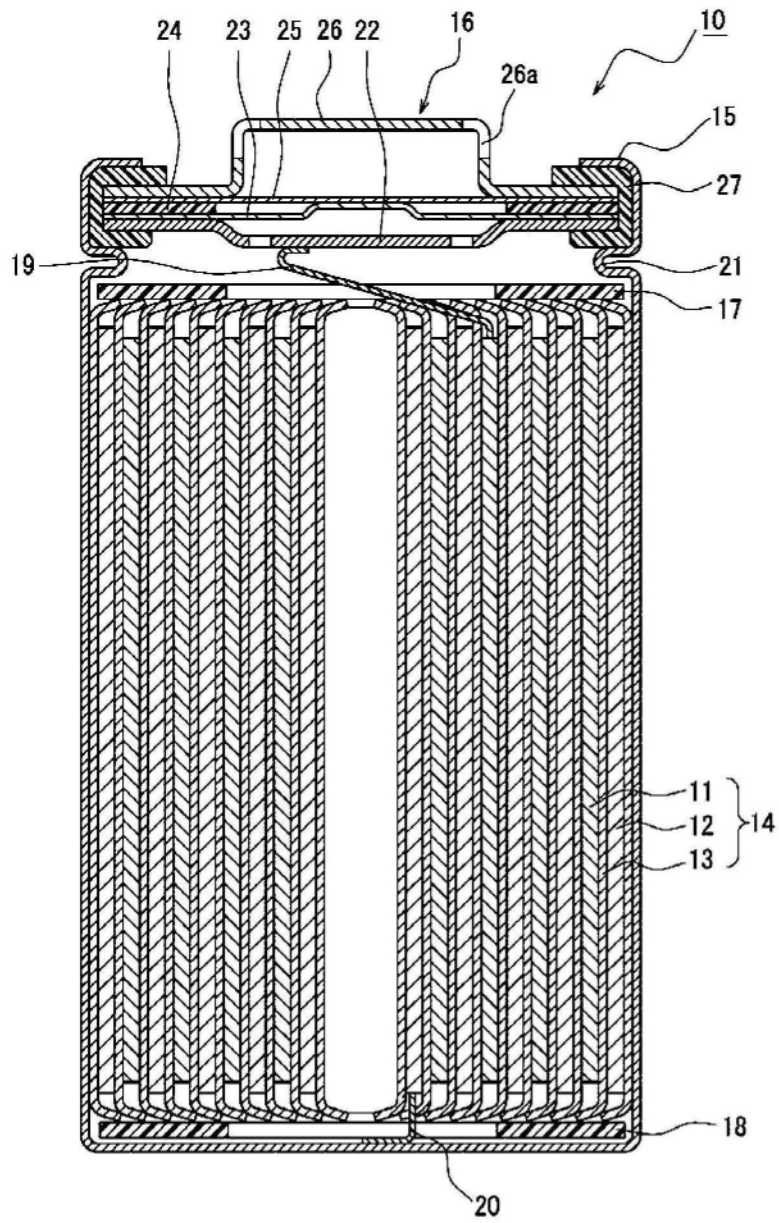


图1

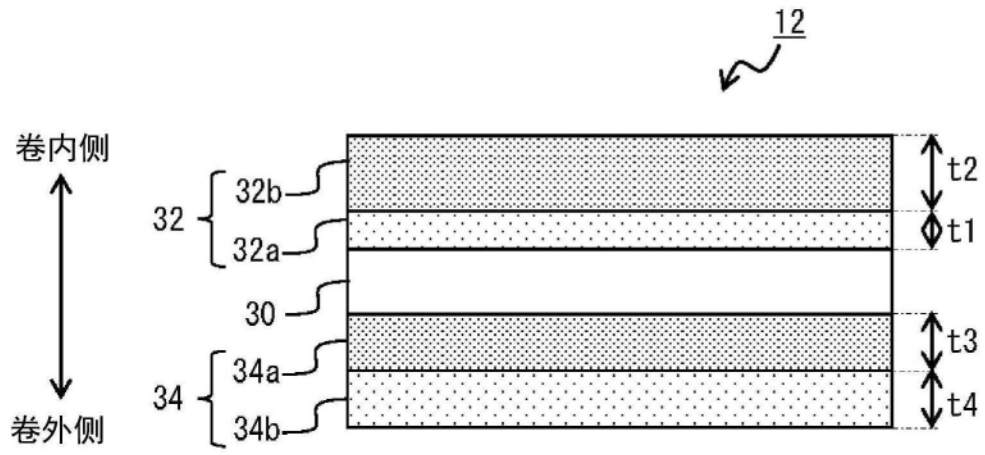


图2

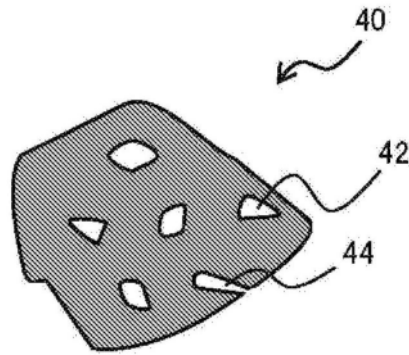


图3