



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115244754 A

(43) 申请公布日 2022. 10. 25

(21) 申请号 202180019250.8

(22) 申请日 2021.03.12

(30) 优先权数据

2020-049151 2020.03.19 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.09.06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/009988 2021.03.12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/187348 JA 2021.09.23

(71) 申请人 三洋电机株式会社

地址 日本国大阪府

(72) 发明人 中尾隆希 小林径 小森美穗

(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 任岩

(51) Int.Cl.

H01M 10/0587 (2006.01)

H01M 4/13 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

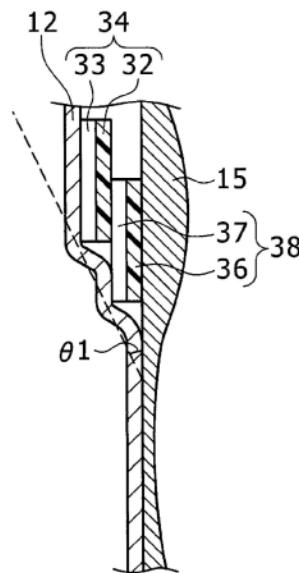
权利要求书1页 说明书7页 附图5页

(54) 发明名称

非水电解质二次电池

(57) 摘要

本发明的目的在于提供能够抑制由充放电循环导致的电极体的最外周的极板变形的非水电解质二次电池。非水电解质二次电池(10)具备:带状的正极(11)和带状的负极(12)隔着间隔件(13)卷绕而成的卷绕型的电极体(14)、和收纳电极体(14)的金属制的外装体(15),在电极体(14)的最外圆周面,负极(12)露出,并且贴合有固定负极(12)的卷终端部的固定带(30),固定带(30)具有包含相互独立的两层以上的层的层叠结构。



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卷绕型的电极体、和收纳所述电极体的金属制的外装体,其中,

在所述电极体的最外圆周面,所述负极露出,并且贴合有固定所述负极的卷终端部的固定带,

所述固定带具有包含相互独立的两层以上的层的层叠结构。

2. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池,其中,
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的负极合剂层,
在所述电极体的最外圆周面,所述负极集电体露出。

3. 根据权利要求1或2所述的非水电解质二次电池,其中,
所述固定带贴合于所述电极体的轴向的两端。

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] 以往以来,广泛利用着在外装体中收纳有将带状的正极及带状的负极隔着间隔件卷绕而成的卷绕型的电极体的非水电解质二次电池。在该电池中,以使卷绕后卷不会松散的方式固定电极体的最外周,特别是为了防止在将电极体插入外装体时最外周部分翻卷,有时会用带固定电极体的端部(参照专利文献1、2)。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2009-199974号公报

[0006] 专利文献2:日本特开2005-216754号公报

发明内容

[0007] 发明所要解决的问题

[0008] 然而,非水电解质二次电池的电极体有时会在充电时膨胀,最外周从外装体受到压力。另外,由于反复进行充放电,电极体与初始相比大幅膨胀,因此,该压力变大。由于在电极体的最外圆周面贴合有固定带,因此,由于反复充放电,有时会以应力容易集中的固定带的端部为起点而在构成电极体的最外周的极板发生变形。如果极板的变形变大,则也存在发生内部短路的隐患,因此,抑制极板的变形是重要的课题。

[0009] 因此,本发明的目的在于提供能够抑制由充放电循环导致的电极体的最外周的极板变形的非水电解质二次电池。

[0010] 用于解决问题的手段

[0011] 作为本发明的一个方式的非水电解质二次电池具备:带状的正极和带状的负极隔着间隔件卷绕而成的卷绕型的电极体、和收纳电极体的金属制的外装体,其中,在电极体的最外圆周面,负极露出,并且贴合有固定负极的卷终端部的固定带,固定带具有包含相互独立的两层以上的层的层叠结构。

[0012] 发明效果

[0013] 根据本发明的非水电解质二次电池,能够抑制由充放电循环导致的电极体的最外周的极板变形。

附图说明

[0014] 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。

[0015] 图2是图1中示出的二次电池所具备的电极体的立体图。

[0016] 图3是实施方式的一例中的固定带的剖面图。

[0017] 图4是将反复进行充放电后的本发明的非水电解质二次电池中的固定带附近放大

的图。

[0018] 图5是现有的非水电解质二次电池的与图4对应的图。

具体实施方式

[0019] 以下,参照附图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示例,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,外装体不限于圆筒形,例如可以为方形等。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的特征部分适当组合。

[0020] 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。图1所示的二次电池10将电极体14及非水电解质(未图示)收纳于外装体15。电极体14具有正极11及负极12隔着间隔件13卷绕而成的卷绕型的结构。作为非水电解质的非水溶剂(有机溶剂),可使用碳酸酯类、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,可使用碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)及碳酸二乙酯(DEC)等。作为非水电解质的电解质盐,可使用 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 等及它们的混合物。电解质盐在非水溶剂中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”进行说明。

[0021] 通过外装体15的开口端部被封口体16封闭,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穿过绝缘板17的贯通孔向上方延伸,并焊接至作为封口体16的底板的过滤件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的底部内表面。在二次电池10中,外装体15成为负极端子。

[0022] 外装体15是有底的圆筒形的金属制的外装罐。由此,在电池从外部受到应力时硬而不易变形,能够保护内部。另一方面,在电极体14由于反复充放电而膨胀时,金属制的外装体15硬而不易变形,因此,电极体14从外装体15受到的压力变大。

[0023] 如上所述,外装体15也可以为方形。然而,圆筒形的外装体15由于水平方向截面为圆形状,电池内部的应力均等地分散,因此,与具有容易膨胀的平坦部的方形的外装体相比,不易膨胀,电极体14从外装体15受到的压力容易变大。由此,在外装体15为圆筒形的情况下,在以固定带的端部为起点的构成电极体的最外周的极板容易发生变形,因此,本发明的效果容易被发挥。

[0024] 在外装体15与封口体16之间设置密封垫27而确保二次电池10的内部的密闭性。外装体15例如具有从外侧对侧面部进行压制而形成的支承封口体16的沟槽部21。沟槽部21优选沿着外装体15的周向形成为环状,在其上表面隔着密封垫27支承封口体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。如果电池的内压由于异常发热而上升,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,由此,两者的电连接被切断。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] 接下来,参照图2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具有带状的正极11与带状的负极12隔着间隔件13卷绕成涡旋状而成的卷绕结构。正极11、负极12、及间隔件13均形成为带状,并在沿着卷绕轴配置的卷芯的周围被卷绕成涡旋状,由此,成为在电极体14的径向上交替层叠的状态。在径向上,将卷绕轴侧称为内周侧,将其相反侧称为外周侧。在电极体14中,正极11及负极12的长度方向成为卷绕方向,正极11及负极12的带宽度方向成为轴向。如图2所示,在电极体14的最外圆周面,负极12露出。

[0027] 正极11具有:带状的正极集电体、和形成于正极集电体的两面的正极合剂层。正极集电体例如使用铝等金属的箔、在表层配置有该金属的膜等。正极合剂层例如可以包含正极活性物质、粘结剂、导电剂等。正极11例如可以通过将包含正极活性物质、粘结剂、导电剂等正极合剂浆料涂布于正极集电体上并进行干燥,从而在形成正极合剂层形成后,对该正极合剂层进行压延而制作。

[0028] 作为正极活性物质,可示例出含有Co、Mn、Ni等过渡金属元素的含锂过渡金属氧化物。含锂过渡金属氧化物没有特别限定,优选为由通式 $\text{Li}_{1+x}\text{MO}_2$ (式中, $-0.2 < x \leq 0.2$,M包含Ni、Co、Mn、Al中的至少一种)表示的复合氧化物。

[0029] 作为导电剂,可举出炭黑(CB)、乙炔黑(AB)、科琴黑、石墨等碳材料等。作为粘结剂,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(PI)、丙烯酸系树脂、聚烯烃系树脂等。另外,可以将这些树脂、与羧甲基纤维素(CMC)或其盐、聚环氧乙烷(PEO)等组合使用。导电剂及粘结剂均可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0030] 在正极11的一部分设置有正极集电体的表面未被正极合剂层覆盖的正极集电体露出部。正极集电体露出部例如可以通过在正极集电体的一部分不涂布正极合剂浆料的间歇涂布而设置。正极引线19的一端通过超声波焊接等连接至正极集电体露出部,正极引线19的另一端如图2所示,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。

[0031] 负极12具有:带状的负极集电体、和形成于负极集电体的两面的负极合剂层。负极集电体例如可以使用铜等金属的箔、在表层配置有该金属的膜等。负极合剂层例如可以包含负极活性物质、粘结剂等。负极12例如可以通过将包含负极活性物质、粘结剂、增稠剂等负极合剂浆料涂布于负极集电体上并进行干燥,从而形成负极合剂层后,对该负极合剂层进行压延而制作。

[0032] 作为负极活性物质,作为能够吸藏、放出锂离子的碳材料,可示例出石墨、难石墨化碳、易石墨化碳、纤维状碳、焦炭、炭黑等。此外,作为非碳系材料的负极活性物质,可示例出硅、锡、以它们为主的合金、氧化物等。

[0033] 作为粘结剂,与正极的情况同样,可以使用PTFE等,也可以使用苯乙烯-丁二烯共聚物(SBR)或其改性体等。作为增稠剂,可以使用羧甲基纤维素(CMC)或其盐等。粘结剂及增稠剂均可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0034] 在负极12的卷绕开始端部附近设置有负极集电体的表面未被负极合剂层覆盖的

负极集电体露出部。负极集电体露出部例如通过在负极集电体的一部分不涂布负极合剂浆料的间歇涂布而设置。负极引线20的一端通过超声波焊接等连接至该负极集电体露出部，负极引线20的另一端如图2所示，在电极体14的下端从卷绕轴的附近沿轴向延伸出。

[0035] 优选在负极12的卷终端部12a附近也设置有负极集电体露出部，更优选电极体14的最外圆周面整面为负极集电体露出部。由此，经由负极12的最外圆周面的朝向外装体15的电流路径被确保，因此，电池的输出特性提高。

[0036] 间隔件13例如可以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，可举出微多孔膜、织造布、无纺布。作为间隔件的材质，优选聚乙烯、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、陶瓷等材料的间隔件。

[0037] 在图2所示的例子中，在电极体14的最外圆周面，负极12露出，并且贴合有固定负极12的卷终端部12a的固定带30。固定带30的位置、数量只要能够固定卷终端部12a，就没有特别限定，例如，可以如图2所示那样在电极体14的轴向的两端分别设置一个，也可以设置于电极体14的轴向的端部的任一端。

[0038] 固定带30的长度优选接近电极体14的最外圆周面的周长(1周的长度)，也可以如图2所示那样，以长度方向的一端与另一端不重合的方式短于电极体14的最外周的长度。如果固定带30的贴合区域偏于一部分，则电极体14膨胀时，来自外装体15的压力局部集中，负极12的变形抑制的效果降低，因此，优选如图2所示的固定带30的长度方向的一端与另一端之间的距离较短。

[0039] 固定带30的宽度优选为电极体14的高度的10%以上且40%以下。另外，电极体14的最外圆周面的固定带30的宽度的总和进一步优选为电极体14的高度的20%以上。通过使固定带30的宽度为该范围，能够获取外装体15与固定带30之间的摩擦力、与构成固定带30的各层之间的粘接力的平衡，如后所示，在电极体14由于反复充放电而膨胀时，各层容易独立地滑动，能够显著地抑制负极12的变形。固定带30的宽度的具体例为3mm~30mm，也可以为5mm~15mm。

[0040] 接下来，参照图3对固定带30的构成进行说明。图3是实施方式的一例中的固定带30的剖面图。固定带30具有包含相互独立的两层以上的层的层叠结构，在图3所示的例子中，固定带30具有：包含第一基材层32及第一粘合层33的第一层34、以及包含第二基材层36及第二粘合层37的第二层38。此处，包含相互独立的两层以上的层的层叠结构是指各层在长度方向上具有两端的结构，例如，不是以使由具有基材层和粘合层的一层构成的一条带重叠的方式贴合而形成的结构。通过使构成层叠结构的各层相互独立，如后所述，在电极体14由于反复充放电而膨胀时，各层容易独立得滑动，能够抑制负极12的变形。在固定带30中，在第一层34上层叠有第二层38，在电极体14的最外圆周面贴合有第一层34的第一粘合层33。构成固定带30的层叠数只要为2以上，就没有特别限定，例如为2以上且4以下。

[0041] 第一基材层32及第二基材层36可以从强度、对电解液的耐受性、加工性、成本等观点考虑适当选择，例如可以使用PP(聚丙烯)、PI(聚酰亚胺)、PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)、PPS(聚苯硫醚)等。不限于第一基材层32及第二基材层36，多个基材层可以是相同的材质，另外也可以是不同的材质。另外，多个基材层的厚度可以相同，另外也可以不同。基材层

的厚度例如为 $1\mu\text{m}\sim 250\mu\text{m}$,也可以为 $3\mu\text{m}\sim 180\mu\text{m}$ 。

[0042] 第一粘合层33及第二粘合层37优选为在室温下具有粘接性的树脂,例如可以使用丙烯酸系树脂、橡胶系树脂。不限于第一粘合层33及第二粘合层37,多个粘合层可以是相同的材质,另外也可以是不同的材质。另外,複数的粘合层的厚度可以相同,另外也可以不同。粘合层的厚度例如为 $1\mu\text{m}\sim 125\mu\text{m}$,也可以为 $2\mu\text{m}\sim 125\mu\text{m}$ 。

[0043] 接下来,参照图4及图5对本发明的固定带30的效果进行说明。图4是将反复进行充放电后的本发明的非水电解质二次电池中的固定带30附近放大的图,图5是现有的非水电解质二次电池的与图4对应的图。电极体14由于反复充放电而膨胀,因此,贴合于负极12的固定带30被强力地按压至外装体15,电极体14从外装体15受到的压力变大。在使用图5所示的现有的仅由第一层34构成的带的情况下,第一粘合层33牢固地贴合于负极12而不偏移。因此,负极12在带的端部附近变形。在该带的端部附近,外装体15与负极12所成的角度 θ_2 越大,负极12的变形越大。另一方面,图4所示的本发明的2层的固定带30在充放电时,第二粘合层37在第一基材层32之上滑动,在第一层34与第二层38之间发生偏移。由此,在反复进行充放电后的图4中,固定带30变成台阶状,与图5的 θ_2 相比,外装体15与负极12所成的角度 θ_1 变小,因此,负极12的变形被抑制。上述的粘合层的材质相比于上述的基材层而更容易粘合于负极12,因此,即使在第一粘合层33与第二粘合层37中使用相同的材质,充放电后的非水电解质二次电池也成为图4所示的形态。另外,对于固定带30而言,可以将如图3所示的已经层叠有多层的带贴合于负极12,也可以将形成第一层34的带贴合于负极12,并在其上进一步贴合形成第二层38的带。

[0044] 实施例

[0045] 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。

[0046] <实施例1>

[0047] [正极的制作]

[0048] 作为正极活性物质,使用由 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 表示的锂镍钴铝复合氧化物。将该正极活性物质100质量份、作为导电剂的乙炔黑(AB)1质量份、以及作为粘结剂的聚偏氟乙烯(PVDF)1质量份混合,进一步适量添加N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),制备正极合剂浆料。接下来,将该正极合剂浆料涂布于由铝箔形成的正极集电体的两面,通过干燥机使其干燥后,切取成规定的电极尺寸,使用辊进行压延,得到带状的正极。另外,在正极的长度方向中央部形成了未形成活性物质的未涂布部,通过超声波焊接在未涂布部固定铝的正极引线。

[0049] [负极的制作]

[0050] 作为负极活性物质,使用将石墨粉末95质量份和硅氧化物5质量份混合而成的物质。将该负极活性物质100质量份、作为粘结剂的苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)1质量份、以及作为增稠剂的羧甲基纤维素(CMC)1质量份混合,进一步适量添加水,制备负极合剂浆料。接下来,将该负极合剂浆料涂布于由铜箔形成的负极集电体的两面,通过干燥机使其干燥后,切取成规定的电极尺寸,使用辊进行压延,得到带状的正极。另外,在负极的长度方向的一端部形成了未形成活性物质的未涂布部,通过超声波焊接在该未涂布部固定镍的负极引线。另外,在负极的长度方向的另一端部也形成了未形成活性物质的未涂布部。

[0051] [电极体的制作]

[0052] 将制作的正极及负极以负极位于最外周的方式隔着间隔件卷绕成涡旋状,由此制

作卷绕型的电极体。此时,使负极的未形成负极引线的一端部位于内周侧(卷绕开始侧),并且使负极的另一端部的未涂布部朝向卷外侧。间隔件使用在聚乙烯制的微多孔膜的单面形成了分散有聚酰胺和铝的填料的耐热层的间隔件。

[0053] [电极体的卷终端部的固定]

[0054] 在长62mm、宽9mm、厚20 μ m的聚丙烯膜上重叠两片涂布有10 μ m的丙烯酸系粘合剂的单层带,制成固定带。将该固定带如图2所示地贴合于包含负极的卷终端部的电极体的轴向两端部,将电极体固定。

[0055] [非水电解液的制备]

[0056] 在将碳酸亚乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)以及碳酸二乙酯(DEC)按照以体积比计成为EC:EMC:DMC=3:3:4的方式混合而成的混合溶剂中,以成为1摩尔/L的方式添加LiPF₆,制备非水电解液。

[0057] [二次电池的制作]

[0058] 在上述电极体的上下分别配置绝缘板,将负极引线焊接至外装体的底部,将正极引线焊接至封口体,将电极体收纳于有底圆筒形状的外装体。然后,向外装体的内部注入非水电解液。进而,用封口体将外装体的开口端部隔着密封垫封口,制作圆筒形的非水电解质二次电池。电池的容量为4600mAh。

[0059] <实施例2>

[0060] 在极体的卷终端部的固定中,将三片单层带重叠,制成固定带,除此以外,与实施例1同样地制作二次电池。

[0061] <实施例3>

[0062] 在电极体的卷终端部的固定中,将四片单层带重叠,制成固定带,除此以外,与实施例1同样地制作二次电池。

[0063] <比较例1>

[0064] 在电极体的卷终端部的固定中,不将单层带重叠,而将一片单层带作为固定带,除此以外,与实施例1同样地制作二次电池。

[0065] <比较例2>

[0066] 在电极体的卷终端部的固定中,将在长124mm、宽9mm、厚20 μ m的聚丙烯膜上涂布有10 μ m的丙烯酸系粘合剂的单层带作为固定带,进而以在电极体的径向上层叠的方式进行贴合,除此以外,与技术方案1同样地制作二次电池。

[0067] 将在实施例及比较例中使用的各固定带的层叠数、长度及宽度示于表1。

[0068] [表1]

	固定带		
	层叠数	长度	宽度
[0069] 实施例 1	2	62mm	9mm
实施例 2	3	62mm	9mm
实施例 3	4	62mm	9mm
比较例 1	1	62mm	9mm
比较例 2	1 (卷绕2周)	124mm	9mm

[0070] [负极的变形的评价]

[0071] 将在实施例及比较例中制作的二次电池在25℃的温度环境下以0.3C的恒电流进行恒电流充电至电池电压成为4.2V,以4.2V进行恒电压充电至电流值成为0.02C。然后,隔着20分钟的暂停,以1C的恒电流进行恒电流放电至电池电压成为3.0V,进一步暂停20分钟。将该充放电循环作为1个循环,重复进行500次循环。将500次循环后的二次电池在25℃的温度环境下以0.3C的恒电流进行恒电流充电至电池电压成为4.2V,以4.2V进行恒电压充电至电流值成为0.02C后,进行分解,在电极体的最外圆周面通过目视观察固定带的附近的负极,对负极的变形进行评价。

[0072] 在实施例1~3中,未观察到负极变形。另一方面,在比较例1、2中,观察到负极变形。在比较例2中,虽然固定带具有层叠成两层的结构,但是与实施例1不同,不具有相互独立的单层带层叠而成的结构。也就是说,固定带的上侧的层与下侧的层连结,因此,固定带的上侧的层的自由移动受到限制。可以推测因此在比较例2中无法抑制负极的变形。

[0073] 附图标记说明

[0074] 10 二次电池、11 正极、12 负极、12a 卷终端部、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、30 固定带、32 第一基材层、33 第一粘合层、34 第一层、36 第二基材层、37 第二粘合层、38 第二层。

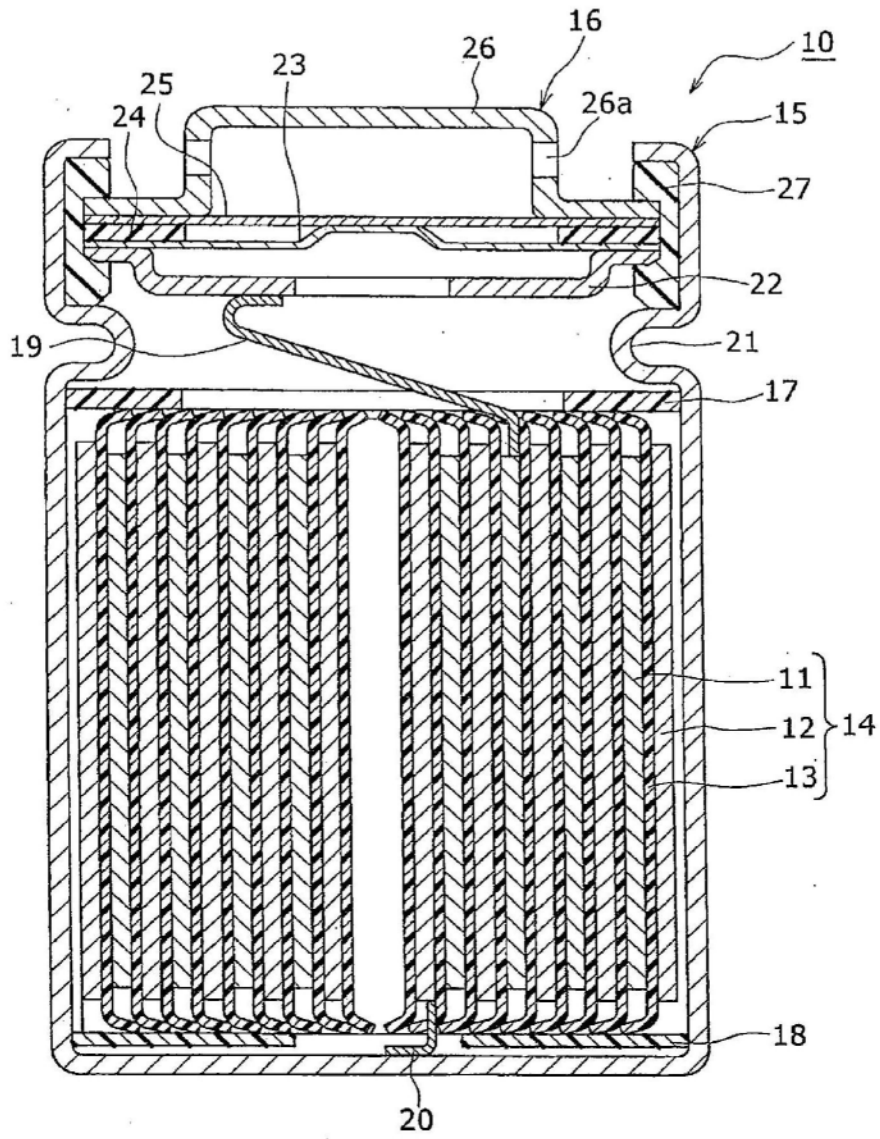


图1

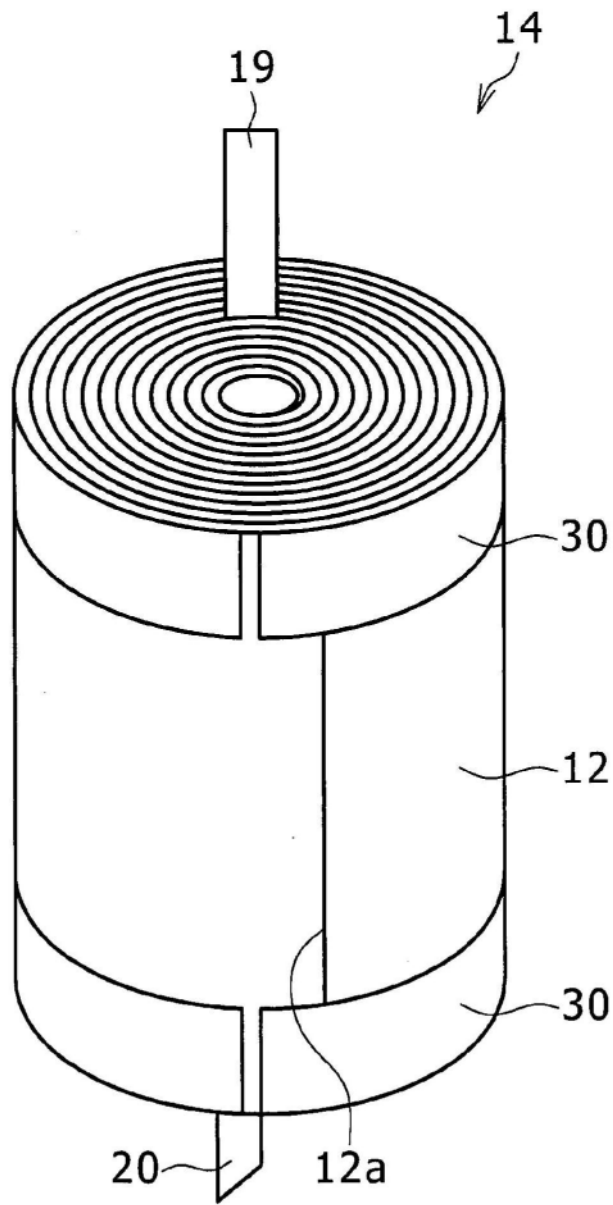


图2

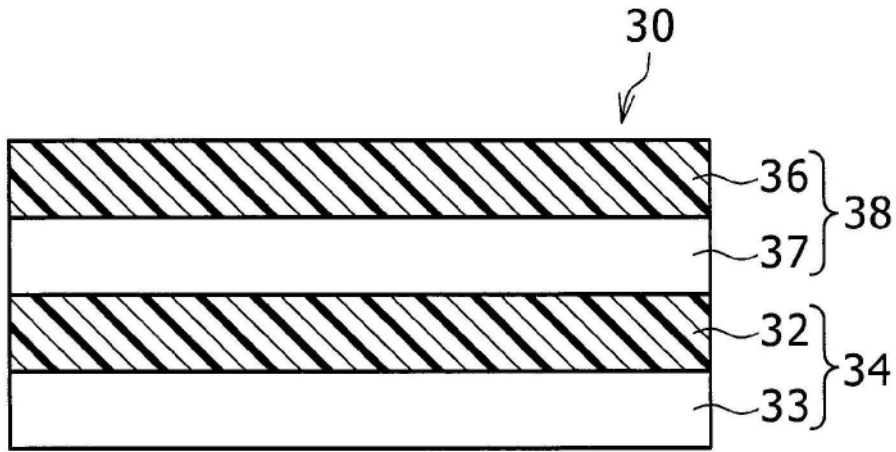


图3

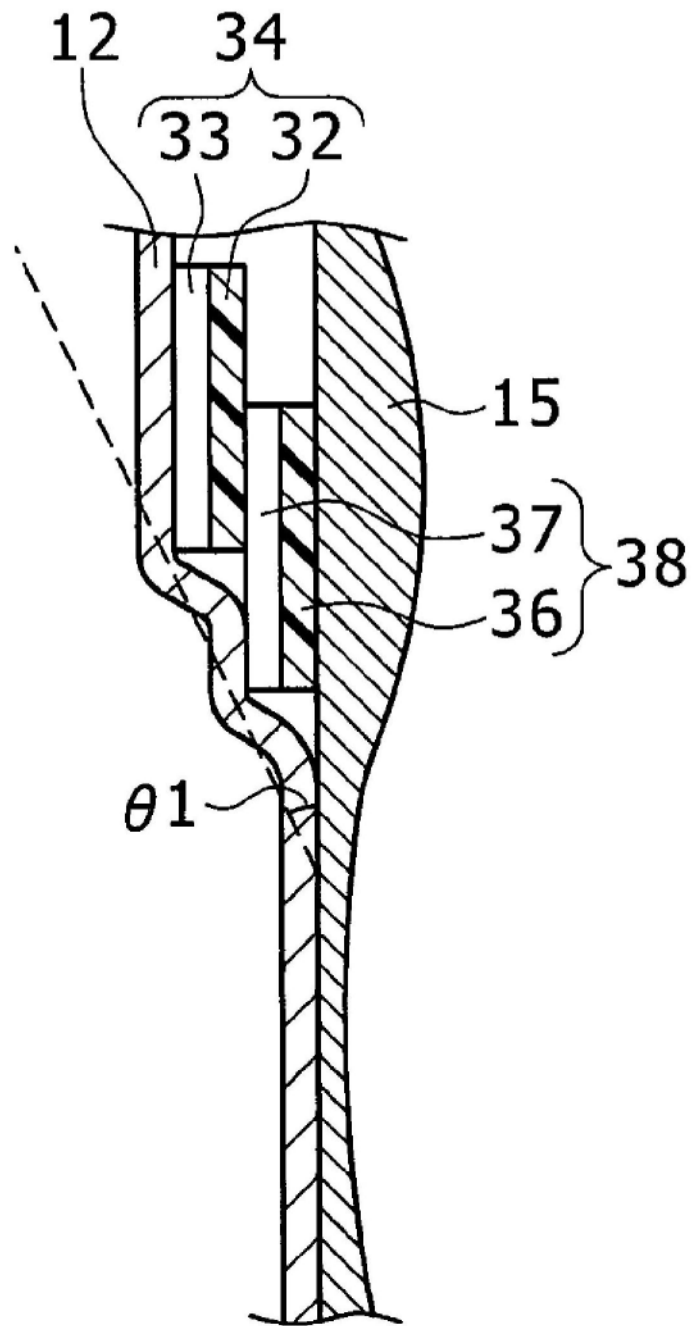


图4

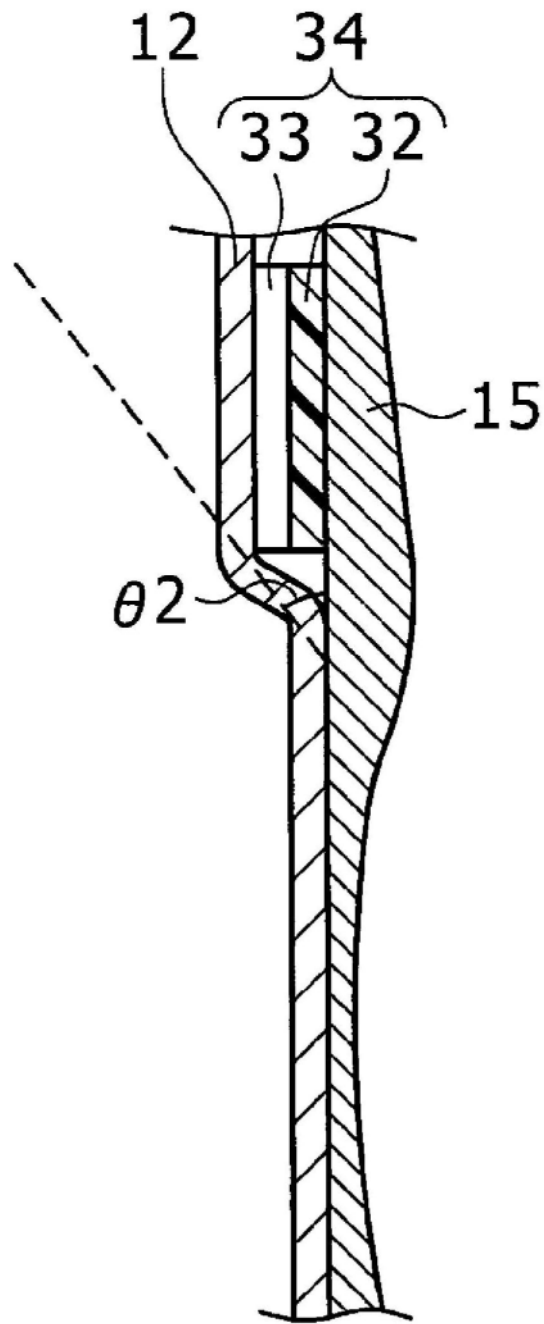


图5