(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 120188296 A
(43)申请公布日 2025.06.20

(21)申请号 202380078900.5

(22)申请日 2023.11.09

(30)优先权数据
2022-186368 2022.11.22 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.05.14

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/040382 2023.11.09

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/111423 JA 2024.05.30

(71)申请人 松下知识产权经营株式会社
地址 日本

(72)发明人 楠本将平 加藤圭衣子 岩本拓也 西野肇

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.
H01M 10/052(2006.01)
H01M 4/70(2006.01)
H01M 50/423(2006.01)
H01M 50/434(2006.01)
H01M 50/443(2006.01)
H01M 50/449(2006.01)
H01M 50/451(2006.01)
H01M 50/46(2006.01)
H01M 50/463(2006.01)

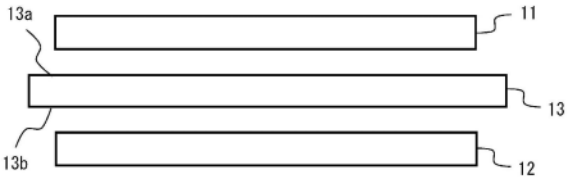
权利要求书1页 说明书18页 附图2页

(54)发明名称

二次电池

(57)摘要

本公开的二次电池具有正极(11)、负极(12)、和设置于正极(11)与负极(12)之间的分隔件(13),正极(11)具有:正极集电体、和配置于前述正极集电体上的正极复合材料层,负极(12)具有:负极集电体、和配置于前述负极集电体上的负极复合材料层,前述负极复合材料层具有包含含Si材料的负极活性物质,前述正极集电体和前述负极集电体中的至少任一者的集电体的1%延伸强度CM(MPa)、集电体的平均厚度CT(μm)满足CM×CT≤1700的关系,分隔件(13)的第1分隔件表面(13a)和第2分隔件表面(13b)中的至少任一者具有2.7μm以上的十点平均粗糙度(Rz)。



CN 120188296 A

1.一种二次电池,其具备:具有正极、负极、和设置于所述正极与所述负极之间的分隔件的电极体,

所述正极具有:正极集电体、和配置于所述正极集电体上的正极复合材料层,

所述负极具有:负极集电体、和配置于所述负极集电体上的负极复合材料层,

所述负极复合材料层具有包含含Si材料的负极活性物质,

所述正极集电体和所述负极集电体中的至少任一者的集电体的1%延伸强度CM(MPa)、集电体的平均厚度CT(μm)满足CM×CT≤1700的关系,

所述分隔件具有:与所述正极相对的第1分隔件表面、以及与所述负极相对的第2分隔件表面,所述第1分隔件表面和所述第2分隔件表面中的至少任一者具有2.7μm以上的十点平均粗糙度(Rz)。

2.根据权利要求1所述的二次电池,其中,与所述正极相对的所述第1分隔件表面具有2.7μm以上的十点平均粗糙度(Rz)。

3.根据权利要求1或2所述的二次电池,其中,所述集电体的平均厚度CT为5.0μm以上且25.0μm以下的范围。

4.根据权利要求1或2所述的二次电池,其中,所述分隔件具备:基材,其具有第1表面以及与所述第1表面为相反侧的第2表面;和功能层,其配置于所述基材的所述第1表面和所述第2表面中的至少所述第1表面,

所述功能层的外表面是与所述正极相对的所述第1分隔件表面或者是与所述负极相对的所述第2分隔件表面,且具有2.7μm以上的十点平均粗糙度(Rz)。

5.根据权利要求4所述的二次电池,其中,所述功能层的外表面是与所述正极相对的所述第1分隔件表面。

6.根据权利要求4所述的二次电池,其中,所述功能层含有:包含无机颗粒的耐热层、和分散于所述耐热层而存在的树脂颗粒,

所述树脂颗粒的一部分形成从所述耐热层的表面突出的凸部。

7.根据权利要求6所述的二次电池,其中,所述树脂颗粒的平均粒径(D50)与所述耐热层的平均厚度之差为0.5μm以上。

8.根据权利要求6所述的二次电池,其中,俯视所述功能层的表面时的所述树脂颗粒的面积占有率为2%以上且30%以下。

9.根据权利要求6所述的二次电池,其中,所述耐热层包含粘结材料,所述无机颗粒的含量相对于所述粘结材料的质量为400质量%以上且9900质量%以下。

10.根据权利要求6所述的二次电池,其中,所述耐热层包含粘结材料和具有芳酰胺键的聚合物,所述无机颗粒的含量相对于所述粘结材料与所述具有芳酰胺键的聚合物的总质量为25质量%以上且900质量%以下。

11.根据权利要求1或2所述的二次电池,其中,所述含Si材料的含量相对于所述负极活性物质的总质量为3质量%以上。

12.根据权利要求1或2所述的二次电池,其中,所述分隔件具备:基材,其具有第1表面以及与所述第1表面为相反侧的第2表面;和功能层,其配置于所述基材的所述第1表面,

所述基材的所述第2表面是与所述正极相对的所述第1分隔件表面或者是与所述负极相对的所述第2分隔件表面,且具有2.7μm以上的十点平均粗糙度(Rz)。

二次电池

技术领域

[0001] 本公开涉及二次电池。

背景技术

[0002] 近年来,作为高功率、高能量密度的二次电池,具备正极与负极隔着分隔件相对配置的电极体的锂离子二次电池等二次电池被广泛利用。

[0003] 锂离子二次电池等二次电池作为以电动汽车为代表的广泛的器件的电源被使用,要求进一步的高容量化。例如专利文献1中,面对二次电池的高容量化,公开了将含Si材料作为负极活性物质使用的方案。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:国际公开第2016/035290号

发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 然而,含Si材料的充放电时的体积变化(膨胀/收缩)较大,因此有时伴随充放电而电极体压曲,进而,有时有正极、负极中使用的集电体破损等、电池电阻上升的情况。

[0009] 因此,本公开的目的在于,使用含Si材料作为负极活性物质的二次电池中,抑制电极体的压曲的发生,并且抑制电池电阻的上升。

[0010] 本公开的二次电池具备:具有正极、负极、和设置于前述正极与前述负极之间的分隔件的电极体,前述正极具有:正极集电体、和配置于前述正极集电体上的正极复合材料层,前述负极具有:负极集电体、和配置于前述负极集电体上的负极复合材料层,前述负极复合材料层具有包含含Si材料的负极活性物质,前述正极集电体和前述负极集电体中的至少任一者的集电体的1%延伸强度CM(MPa)、集电体的平均厚度CT(μm)满足CM×CT≤1700的关系,所述分隔件具有:与所述正极相对的第1分隔件表面、以及与所述负极相对的第2分隔件表面,所述第1分隔件表面和所述第2分隔件表面中的至少任一者具有2.7μm以上的十点平均粗糙度(Rz)。

[0011] 根据本公开,可以在使用含Si材料作为负极活性物质的二次电池中,抑制电极体的压曲的发生,并且抑制电池电阻的上升。

附图说明

[0012] 图1是作为实施方式的一例的二次电池的截面图。

[0013] 图2是示出在正极与负极之间配置有分隔件的状态的示意图。

[0014] 图3是示出本实施方式的分隔件的一例的示意截面图。

具体实施方式

[0015] 作为本公开的一方式的二次电池具备:具有正极、负极、和设置于前述正极与前述负极之间的分隔件的电极体,前述正极具有:正极集电体、和配置于前述正极集电体上的正极复合材料层,前述负极具有:负极集电体、和配置于前述负极集电体上的负极复合材料层,前述负极复合材料层具有包含含Si材料的负极活性物质,前述正极集电体和前述负极集电体中的至少任一者的集电体的1%延伸强度CM(MPa)、集电体的平均厚度CT(μm)满足CM×CT≤1700的关系,所述分隔件具有:与所述正极相对的第1分隔件表面、以及与所述负极相对的第2分隔件表面,所述第1分隔件表面和所述第2分隔件表面中的至少任一者具有2.7μm以上的十点平均粗糙度(Rz)。

[0016] 本发明人等进行了深入研究,结果发现,通过使用满足CM×CT≤1700的关系的集电体,可抑制伴随电池的充放电的电极体的压曲。另外还可知,通过使用分隔件的表面具有2.7μm以上的十点平均粗糙度(Rz)的分隔件,可抑制集电体的破损等,由此可抑制电池电阻的上升。其机理尚不明确,但认为满足CM×CT≤1700的关系的集电体具有适度的柔软性,集电体追随充放电时的含Si材料的体积变化,因此可抑制电极体的压曲。若对满足CM×CT≤1700的关系的集电体长期施加由含Si材料的体积变化引起的应力,则有时该集电体破损。但是,认为通过使用分隔件的表面具有2.7μm以上的十点平均粗糙度(Rz)的分隔件,在电极体内形成适度的空间,因此由于充放电时的含Si材料的体积变化而施加于集电体的应力得到缓和。因此,认为通过抑制集电体的破损等,能够抑制电池电阻的上升。

[0017] 以下,对本公开的二次电池的实施方式的一例详细地进行说明。

[0018] 图1是作为实施方式的一例的二次电池的截面图。图1所示的二次电池10具备:正极11和负极12隔着分隔件13卷绕而成的卷绕型的电极体14、非水电解质、分别配置于电极体14的上下的绝缘板18、19、以及用于收纳上述构件的电池外壳15。电池外壳15由有底圆筒形状的外壳主体16和封闭外壳主体16的开口部的封口体17构成。需要说明的是,也可以应用正极和负极隔着分隔件交替地层叠而成的层叠型的电极体等其他形态的电极体来代替卷绕型的电极体14。另外,作为电池外壳15,可以示例圆筒形、方形、硬币形、纽扣形等的金属制外壳、层压树脂片而形成的树脂制外壳(所謂层压型)等。

[0019] 非水电解质例如具有离子传导性(例如锂离子传导性)。非水电解质可以为液态的电解质(电解液),也可以为固体电解质。

[0020] 液态的电解质(电解液)例如包含非水溶剂、和溶解于非水溶剂的电解质盐。非水溶剂例如使用酯类、醚类、腈类、酰胺类、和它们的2种以上的混合溶剂等。作为非水溶剂的一例,可以举出碳酸亚乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、和它们的混合溶剂等。非水溶剂也可以含有这些溶剂中的氢的至少一部分用氟等卤素原子取代而成的卤素取代体(例如氟代碳酸亚乙酯等)。电解质盐中例如使用$LiPF_6$等锂盐。

[0021] 另外,作为固体电解质,例如可以使用固体状或凝胶状的聚合物电解质、无机固体电解质等。聚合物电解质例如包含锂盐和基质聚合物、或者包含非水溶剂、锂盐和基质聚合物。作为基质聚合物,例如使用吸收非水溶剂而凝胶化的聚合物材料。作为聚合物材料,例如可以举出氟树脂、丙烯酸类树脂、聚醚树脂等。作为无机固体电解质,例如可以使用全固体锂离子二次电池等中公知的材料(例如氧化物系固体电解质、硫化物系固体电解质、卤素系固体电解质等)。需要说明的是,非水电解质为一例,只要能应用也可以为水系电解质。

[0022] 外壳主体16例如为有底圆筒形状的金属制容器。在外壳主体16与封口体17之间设有垫片28,以确保电池内部的密闭性。外壳主体16例如具有侧面部的一部分向内侧突出的、用于支撑封口体17的突出部22。突出部22优选沿外壳主体16的圆周方向形成为环状,由其上表面支撑封口体17。

[0023] 封口体17具有从电极体14侧起依次层叠有局部开口的金属板23、下阀体24、绝缘构件25、上阀体26和盖27的结构。构成封口体17的各构件例如具有圆板形状或环形状,除绝缘构件25之外的各构件彼此电连接。下阀体24与上阀体26在各自的中央部互相连接,在各自的周缘部之间夹设有绝缘构件25。由于内部短路等所导致的放热而二次电池10的内压上升时,例如下阀体24以将上阀体26向盖27侧推入的方式发生变形而断裂,下阀体24与上阀体26之间的电流通路被阻断。内压进一步上升时,上阀体26发生断裂,气体从盖27的开口部被排出。

[0024] 图1所示的二次电池10中,安装于正极11的正极引线20通过绝缘板18的贯通孔而向封口体17侧延伸,安装于负极12的负极引线21通过绝缘板19的外侧而向外壳主体16的底部侧延伸。正极引线20通过焊接等连接于封口体17的底板即局部开口的金属板23的下表面,与局部开口的金属板23电连接的封口体17的顶板即盖27成为正极端子。负极引线21通过焊接等连接于外壳主体16的底部内表面,外壳主体16成为负极端子。

[0025] 以下,对正极11、负极12、分隔件13进行详述。

[0026] [正极]

[0027] 正极11具有正极集电体、和配置于正极集电体上的正极复合材料层。正极复合材料层可以配置于正极集电体的单面,也可以配置于两面。正极集电体可以使用铝等在正极11的电位范围内稳定的金属的箔、在表层配置有该金属的薄膜等。对于正极集电体的1%延伸强度和平均厚度如后述。

[0028] 正极复合材料层例如包含正极活性物质、粘结材料、导电材料等。正极11例如可以通过将包含正极活性物质、粘结材料、导电材料等的正极复合材料浆料涂布于正极集电体上,使涂膜干燥后压延来制作。

[0029] 作为正极活性物质,可以示例含有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、$Li_xCo_yNi_{1-y}O_2$、$Li_xCo_yM_{1-y}O_z$、$Li_xNi_{1-y}M_yO_z$、$Li_xMn_2O_4$、$Li_xMn_{2-y}M_yO_4$、$LiMPO_4$、Li_2MPO_4F(M;Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、B中的至少1种,$0<x\leq1.2$、$0<y\leq0.9$、$2.0\leq z\leq2.3$)。它们可以1种单独使用,也可以多种混合使用。在可以实现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、$Li_xCo_yNi_{1-y}O_2$、$Li_xNi_{1-y}M_yO_z$(M;Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、B中的至少1种,$0<x\leq1.2$、$0<y\leq0.9$、$2.0\leq z\leq2.3$)等锂镍复合氧化物。

[0030] 导电材料例如可以举出炭黑(CB)、乙炔黑(AB)、科琴黑、碳纳米管(CNT)、石墨等碳系颗粒等。它们可以单独使用,也可以2种以上组合使用。

[0031] 粘结材料例如可以举出聚四氟乙烯(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、丙烯酸类树脂、聚烯烃系树脂、丁苯橡胶(SBR)、羧甲基纤维素(CMC)或其盐、聚丙烯酸(PAA)或其盐(PAA-Na、PAA-K等、另外也可以为部分中和型的盐)、聚乙烯醇(PVA)等。它们可以单独使用,也可以2种以上组合使用。

[0032] [负极]

[0033] 负极12具有负极集电体、和配置于负极集电体上的负极复合材料层。负极复合材料层可以配置于负极集电体的单面,也可以配置于两面。负极集电体可以使用铜、铜合金等在负极的电位范围内稳定的金属的箔、在表层配置有该金属的薄膜等。对于负极集电体的1%延伸强度和平均厚度如后述。

[0034] 负极复合材料层例如包含负极活性物质、粘结材料、导电材料等。负极12例如可以通过将包含负极活性物质、粘结材料等的负极复合材料浆料涂布于负极集电体上,使涂膜干燥后压延来制作。

[0035] 作为负极活性物质,包含含Si材料。含Si材料例如可以举出Si、Si合金、Si化合物等。另外,含Si材料例如可以为包含离子传导相和分散于离子传导相内的硅相(1个观点为硅颗粒)的复合颗粒。离子传导相是传导离子的相,例如可以举出硅酸盐相、碳相、硅氧化物相等。含Si材料例如优选包含:具有碳相和分散于前述碳相内的硅相的第1复合颗粒、具有硅酸盐相和分散于前述硅酸盐相内的硅相的第2复合颗粒、具有硅氧化物相和分散于前述硅氧化物相内的硅相的第3复合颗粒中的至少任1者。

[0036] 碳相例如可以由非晶质碳(无定形碳)构成。构成碳层的非晶质碳例如可以举出硬碳、软碳以及其他的非晶质碳等。非晶质碳是通过X射线衍射法测定的(002)面的平均面间隔d_{002}超过0.34nm的碳材料。

[0037] 硅氧化物相的主要成分(例如95质量%以上且100质量%以下)可以为二硅氧化物。包含硅氧化物相和分散于其的硅相的复合颗粒的组成作为整体可以用SiO_x表示。SiO_x具有硅的微粒分散于无定型状的SiO_2中的结构。相对于硅,氧的含有比率x例如优选$0.5 \leqslant x < 2.0$、更优选$0.8 \leqslant x \leqslant 1.5$。

[0038] 硅酸盐相可以满足以下的(1)和/或(2)的条件。

[0039] (1)硅酸盐相包含选自由碱金属元素和第2族元素(长周期型周期表的第2族元素)组成的组中的至少1种。

[0040] (2)硅酸盐相包含元素L。该元素L为选自由B、Al、Zr、Nb、Ta、V、镧系元素、Y、Ti、P、Bi、Zn、Sn、Pb、Sb、Co、Er、F和W组成的组中的至少1种。需要说明的是,镧系元素是从原子序数57的镧(La)至原子序数71的镥(Lu)为止的15种元素的总称。

[0041] 关于上述条件(1),碱金属元素例如可以举出锂(Li)、钾(K)和钠(Na)。第2族元素例如可以举出镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)。通过包含碱金属元素和/或第2族元素,从而有时减少硅酸盐相的不可逆容量。包含锂的硅酸盐相(以下,有时称为“锂硅酸盐相”)例如在不可逆容量小、初始的充放电效率高的方面优选。

[0042] 锂硅酸盐相只要为包含Li、Si和O的氧化物相就可以,也可以包含其他元素。锂硅酸盐相中的O相对于Si的原子比:O/Si例如大于2且小于4。优选O/Si大于2且小于3。锂硅酸盐相中的Li相对于Si的原子比:Li/Si例如大于0且小于4。

[0043] 锂硅酸盐相可以包含式:$Li_{2z}SiO_{(2+z)}$ ($0<z<2$)所示的锂硅酸盐相,也可以由该锂硅酸盐相构成。z优选满足$0<z<1$的关系,更优选$z=1/2$(即,$Li_2Si_2O_5$)。

[0044] 另外,含Si材料可以含有:包含离子传导相和分散于离子传导相内的硅相的复合颗粒、以及覆盖复合颗粒表面的至少一部分的涂布层。

[0045] 存在于复合颗粒的表面的涂布层例如包含导电层。通过在复合颗粒的表面形成导电层,从而有时可以提高含Si材料的导电性。作为构成导电层的导电性材料,优选含有碳的

导电性材料。含有碳的导电性材料的例子中包括导电性碳材料。导电性碳材料例如可以举出炭黑、石墨、结晶性低的无定形碳(非晶质碳)等。在对于充放电下发生体积变化的硅相的缓冲作用大的方面,优选无定形碳。无定形碳可以为易石墨化碳(软碳),也可以为难石墨化碳(硬碳)。炭黑例如可以举出乙炔黑、科琴黑等。导电层的厚度例如可以为1～200nm的范围。导电层的厚度可以通过使用了SEM或TEM(透射型电子显微镜)的含Si材料的截面观察来测量。

[0046] 例如在电池的高容量化等的方面,相对于负极活性物质的总质量,含Si材料的含量优选为3质量%以上。含Si材料的含量的上限例如优选为20质量%以下。

[0047] 负极活性物质除含Si材料之外,例如还可以包含能可逆地吸储、释放锂离子的公知的材料。例如在进一步抑制电池的充放电循环特性的降低的方面,负极活性物质优选包含碳材料。作为碳材料,可以举出天然石墨、人造石墨等石墨材料等。碳材料的含量例如相对于负极活性物质的总质量,优选为80质量%以上。另外,作为能可逆地吸储、释放锂离子的公知的材料,负极活性物质也可以包含含Sn材料、含Ti材料等。

[0048] 作为粘结材料,例如可以举出聚四氟乙烯(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、丙烯酸类树脂、聚烯烃系树脂、丁苯橡胶(SBR)、羧甲基纤维素(CMC)或其盐、聚丙烯酸(PAA)或其盐(PAA-Na、PAA-K等、另外也可以为部分中和型的盐)、聚乙烯醇(PVA)等。它们可以单独使用,也可以2种以上组合使用。

[0049] 导电材料例如可以举出炭黑(CB)、乙炔黑(AB)、科琴黑、碳纳米管(CNT)、石墨等碳系颗粒等。它们可以单独使用,也可以2种以上组合使用。

[0050] [集电体的1%延伸强度CM(MPa)×集电体的平均厚度CT(μm)]

[0051] 例如,在抑制电极体14的压曲的发生的方面,正极集电体和负极集电体中的至少任一者的集电体的1%延伸强度CM(MPa)、集电体的平均厚度CT(μm)满足CM×CT≤1700,优选满足500≤CM×CT≤1700,更优选满足870≤CM×CT≤1560。集电体的1%延伸强度CM是通过JIS Z2241的金属材料拉伸试验方法测得的强度(1%)。集电体的1%延伸强度CM例如可以通过集电体的厚度、集电体的材料的晶体粒径来调整。集电体的平均厚度CT是沿与集电体的面方向垂直的面切割,在其截面中测定10点以上厚度,将它们平均而得到的值。

[0052] 正极集电体和负极集电体中的至少任一者的集电体的平均厚度CT例如在抑制电极体14的压曲的发生的方面,优选为5.0μm以上且25.0μm以下,更优选为7.8μm以上且15.0μm以下。另外,正极集电体和负极集电体中的至少任一者的集电体的1%延伸强度CM例如在抑制电极体14的压曲的发生的方面,优选为50MPa以上且300MPa以下,更优选为58MPa以上且200MPa以下。

[0053] [分隔件]

[0054] 图2为示出在正极与负极之间配置有分隔件的状态的示意图。图2所示的正极11、负极12、分隔件13是卷绕前的状态。并且,通过正极11与负极12隔着分隔件13进行卷绕,从而形成电极体14。需要说明的是,图2夸张地示出正极11与分隔件13、负极12与分隔件13的间隙。

[0055] 分隔件13具有与正极11相对的第1分隔件表面13a以及与负极12相对的第2分隔件表面13b。并且,第1分隔件表面13a和第2分隔件表面13b中的至少任一者具有2.7μm以上的十点平均粗糙度(Rz)。十点平均粗糙度(Rz)是指,从粗糙度曲线中按其平均线的方向仅选

取取样长度,求出从该选取部分的平均线按纵向倍率方向测定的、从最高的峰顶至第5个峰顶之间的标高(Yp)的绝对值平均数和从最低的谷底至第5个谷底之间的标高(Yv)的绝对值平均数之和,并将该值以微米(μm)表示。十点平均粗糙度(Rz)的值越大,意味着分隔件表面整体越粗糙,十点平均粗糙度(Rz)的值越小,意味着分隔件表面整体越平滑。例如,用激光显微镜(株式会社OLYMPUS OLS4100)观察分隔件表面,以依据JIS B0601:2001的方法,可以测定十点平均粗糙度(Rz)。

[0056] 本实施方式中,第1分隔件表面13a和第2分隔件表面13b可以均具有2.7μm以上的十点平均粗糙度(Rz),但例如如果考虑工艺容易性等,则优选仅第1分隔件表面13a或第2分隔件表面13b中的任一者具有2.7μm以上的十点平均粗糙度(Rz),更优选仅第1分隔件表面13a具有2.7μm以上的十点平均粗糙度(Rz)。

[0057] 在抑制电池电阻的上升的方面,第1分隔件表面13a和第2分隔件表面13b中的至少任一者的十点平均粗糙度(Rz)为2.7μm以上、优选为3.0以上且10以下、更优选为3.5以上且8以下。

[0058] 以下,对具有十点平均粗糙度为2.7μm以上的分隔件表面的分隔件的构成的一例进行详述。

[0059] 图3是示出本实施方式的分隔件的一例的示意截面图。如图3所示,分隔件13具备:基材30,其具有第1表面30a和第2表面30b;和功能层32,其配置于基材30的第1表面30a上。需要说明的是,功能层32也可以配置于第1表面30a上和第2表面30b上。

[0060] 基材30例如是具有离子透过性和绝缘性的多孔质片,具体而言,可以举出微多孔薄膜、织布、无纺布等。基材30的材料没有特别限定,例如可以举出聚乙烯、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。

[0061] 功能层32含有包含无机颗粒的耐热层34、和分散于耐热层34而存在的树脂颗粒36。树脂颗粒36的一部分形成从耐热层34的表面突出的凸部36a。功能层32的外表面、即与基材30相对的面为相反侧的面由耐热层34的表面以及从耐热层34的表面突出的凸部36a形成。并且,功能层32的外表面具有2.7μm以上的十点平均粗糙度(Rz)。例如通过增大树脂颗粒36的平均粒径(D50)、或增加分散于耐热层34的树脂颗粒36的量,使功能层32的外表面粗糙化,提高十点平均粗糙度(Rz)。

[0062] 功能层32的外表面为前述的与正极11相对的第1分隔件表面13a或与负极12相对的第2分隔件表面13b,优选为与正极11相对的第1分隔件表面13a。

[0063] 在容易使功能层32的外表面粗糙化的方面,树脂颗粒36的平均粒径(D50)优选大于耐热层34的平均厚度,并且,树脂颗粒36的平均粒径(D50)与耐热层34的平均厚度之差例如优选为0.5μm以上,更优选为1.0μm以上。树脂颗粒36的平均粒径(D50)与耐热层34的厚度之差的上限没有特别限定,但例如在分隔件的离子传导性降低等的方面,为10μm以下是理想的,为5μm以下是更理想的。树脂颗粒36的平均粒径(D50)还依赖于耐热层34的厚度,但例如优选为1.0μm以上且8.0μm以下的范围。本说明书中,D50是指体积基准的粒度分布中频率的累积从粒径小者起成为50%的粒径,也被称为中位粒径。树脂颗粒36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),以水作为分散介质来测定。耐热层34的平均厚度是指沿与分隔件13的面方向垂直的面切割,在该

截面中,测定10个点以上的耐热层34的厚度,并将它们进行平均而得到的值。

[0064] 树脂颗粒36的含量例如以树脂颗粒36与耐热层34的质量比(树脂颗粒:耐热层)计、更优选为4:96～20:80的范围。

[0065] 在使功能层32的外表面粗糙化的方面,俯视功能层32的表面时的树脂颗粒36的面积占有率优选为2%以上且30%以下,优选为10%以上且25%以下。树脂颗粒36的面积占有率可以通过利用扫描型电子显微镜观察功能层32的表面,并测定存在于100μm×100μm的范围的凸部36a的总面积来算出。

[0066] 作为树脂颗粒36,例如可以使用形成功能层32时作为粘结材料所使用的已知的聚合物。作为构成树脂颗粒36(聚合物)的单体单元,例如可以举出芳香族乙烯基单体单元、(甲基)丙烯酸酯单体单元、含氟单体单元等。需要说明的是,本公开中,“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸和/或甲基丙烯酸。需要说明的是,树脂颗粒36(聚合物)“包含单体单元”是指,使用该单体得到的聚合物中包含源自单体的重复单元。

[0067] 作为能形成芳香族乙烯基单体单元的芳香族乙烯基单体的例子,没有特别限定,例如可以举出苯乙烯、α-甲基苯乙烯、苯乙烯磺酸、丁氧基苯乙烯、乙烯基萘等。作为能形成(甲基)丙烯酸酯单体单元的(甲基)丙烯酸酯单体的例子,可以举出:丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯和丙烯酸叔丁酯等丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸庚酯、丙烯酸2-乙基己酯等丙烯酸辛酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸正十四烷酯、丙烯酸硬脂酯等丙烯酸烷基酯;以及甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯和甲基丙烯酸叔丁酯等甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸庚酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯等甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸壬酯、甲基丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸正十四烷酯、甲基丙烯酸硬脂酯等甲基丙烯酸烷基酯等。

[0068] 另外,作为能形成含氟单体单元的含氟单体的例子,没有特别限定,例如可以举出偏二氟乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯、三氟化氯乙烯、氟化乙烯、全氟烷基乙烯醚等。

[0069] 树脂颗粒36除上述单体单元之外可以还包含交联性单体单元。此处,交联性单体单元是指,通过加热或能量射线的照射而在聚合中或聚合后能形成交联结构的单体。作为能形成交联性单体单元的单体,例如可以举出在该单体中具有2个以上聚合反应性基团的多官能单体。作为这样的多官能单体,例如可以举出甲基丙烯酸烯丙酯、二乙烯基苯等二乙烯基化合物;二乙二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯等二(甲基)丙烯酸酯化合物;三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯等三(甲基)丙烯酸酯化合物;烯丙基缩水甘油醚、甲基丙烯酸缩水甘油酯等含有环氧基的烯属不饱和单体等。

[0070] 树脂颗粒36可以通过使包含上述单体的单体组合物在例如水等水系溶剂中进行聚合而制备。并且,聚合方式没有特别限定,例如可以为悬浮聚合法、乳液聚合凝聚法、粉碎法等。另外,作为聚合反应,也可以使用自由基聚合、活性自由基聚合等任意反应。

[0071] 制备树脂颗粒36时使用的单体组合物中,可以以任意配混量配混链转移剂、聚合调节剂、聚合反应延迟剂、反应性流动化剂、填充剂、阻燃剂、防老剂、着色料等其他配混材料。

[0072] 作为耐热层34中所含的无机颗粒,例如可以举出金属氧化物颗粒、金属氮化物颗

粒、金属氟化物颗粒、金属碳化物颗粒等。

[0073] 作为金属氧化物颗粒，例如可以举出氧化铝、氧化钛、氧化镁、氧化锆、氧化镍、氧化硅、氧化锰等。作为金属氮化物颗粒，例如可以举出氮化钛、氮化硼、氮化铝、氮化镁、氮化硅等。作为金属氟化物颗粒，例如可以举出氟化铝、氟化锂、氟化钠、氟化镁、氟化钙、氟化钡等。作为金属碳化物颗粒，例如可以举出碳化硅、碳化硼、碳化钛、碳化钨等。

[0074] 无机颗粒可以为沸石($M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$，M为金属元素，n为M的价数，$x \geq 2$、$y \geq 0$)等多孔质硅酸铝盐、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，它们可以单独使用1种，也可以2种以上并用。

[0075] 耐热层34优选进一步包含粘结材料。粘结材料例如具有用于粘接各无机颗粒彼此、以及用于粘接无机颗粒与基材30的功能。作为粘结材料的一例，可以举出聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)等氟系树脂、聚酰亚胺系树脂、丙烯酸类树脂、聚烯烃系树脂、丁苯橡胶(SBR)、丁腈橡胶(NBR)、羧甲基纤维素(CMC)或其盐、聚乙烯醇(PVA)等。它们可以单独使用1种，也可以2种以上并用。耐热层34中所含的无机颗粒的含量例如相对于粘结剂的质量，优选为400质量％以上且9900质量％以下。另外，耐热层34中所含的粘结材料的含量例如相对于耐热层34的总质量，优选为3质量％以上且30质量％以下。

[0076] 耐热层34优选包含粘结材料和具有芳酰胺键的聚合物。具有芳酰胺键的聚合物例如具有改善耐热层34的耐热性的功能。作为具有芳酰胺键的聚合物，例如可以举出间位取向芳香族聚酰胺、对位取向芳香族聚酰胺等芳香族聚酰胺等。耐热层34中所含的无机颗粒的含量例如相对于粘结材料和具有芳酰胺键的聚合物的总质量，优选为25质量％以上且900质量％以下。耐热层34中所含的粘结材料的含量例如相对于耐热层34的总质量，优选为3质量％以上且30质量％以下。耐热层34中所含的耐热性聚合物的含量例如相对于耐热层34的总质量，优选为10质量％以上且80质量％以下。

[0077] 对本实施方式的分隔件13的制作方法的一例进行说明。例如将无机颗粒、树脂颗粒36、作为分散介质的水、和根据需要使用的其他成分(例如粘结材料、具有芳酰胺键的聚合物等)混合，制备功能层用浆料组合物。然后，通过将功能层用浆料涂布于基材上后进行干燥，可以制作本实施方式的分隔件13。

[0078] 作为本实施方式的分隔件13的另一例，可以举出：具备具有第1表面30a和第2表面30b的基材30、和配置于基材30的第1表面30a上的功能层32，基材30的第2表面30b具有2.7μm以上的十点平均粗糙度(Rz)者，或功能层32的外表面和基材30的第2表面30b具有2.7μm以上的十点平均粗糙度(Rz)者。基材30的第2表面30b可以为与正极11相对的第1分隔件表面13a，也可以为与负极12相对的第2分隔件表面13b，但功能层32的外表面和基材30的第2表面30b中仅基材30的第2表面30b具有2.7μm以上的十点平均粗糙度(Rz)的情况下，优选基材30的第2表面30b为与正极11相对的第1分隔件表面13a。

[0079] 另外，作为本实施方式的分隔件13，不限定于具有基材30和配置于基材30上的功能层32的分隔件，例如可以为仅由基材30构成者。另外，功能层32不是将包含无机颗粒的耐热层34作为必须构成。功能层32例如为具有包含公知的添加剂的层，除耐热层以外，例如还可以举出抗静电层、粘接层、滑动层、流平层、阻燃化层、使与电解液的相容良好的层、抗氧化层、润滑软化层等。

[0080] 分隔件13在仅由基材30构成的情况下，基材30的第1表面30a和第2表面30b中的至

少任一者具有2.7μm以上的十点平均粗糙度(Rz)。作为使基材30的表面粗糙化而将十点平均粗糙度(Rz)调整为2.7μm以上的方法,例如可以举出:在基材30的原料中混入前述树脂颗粒36而制成基材30、或在制作好的基材30中埋入前述树脂颗粒36的方法。该情况下,树脂颗粒36的平均粒径(D50)大于基材30的厚度是理想的。

[0081] 作为将分隔件表面的十点平均粗糙度(Rz)调整为2.7μm以上的方法,除使用前述树脂颗粒36以外,例如可以举出通过有凹凸的压延辊进行压延的方法等。例如,在基材30上形成耐热层34等层后,通过有凹凸的压延辊对该层的表面进行压延,从而将分隔件表面的十点平均粗糙度(Rz)调整为2.7μm以上。

[0082] 实施例

[0083] 以下,根据实施例,对本公开进一步进行说明,但本公开不限定于以下的实施例。

[0084] <比较例1>

[0085] [正极的制作]

[0086] 将100质量份的$LiNi_{0.88}Co_{0.09}Al_{0.03}O_2$与1质量份的乙炔黑(AB)与0.9质量份的聚偏二氟乙烯(PVDF)混合,并加入适量的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),制备正极复合材料浆料。接着,将正极复合材料浆料涂布于厚度为15.0μm、1%延伸强度为190MPa的铝箔(正极集电体)的两面,使涂膜干燥。然后,用辊将涂膜压延后,切割成规定的电极尺寸,制作在正极集电体的两面形成有正极复合材料层的正极。在正极的长度方向中央部设有未形成正极复合材料层而露出正极集电体的露出部,将铝制的正极引线焊接在该露出部。

[0087] [负极的制作]

[0088] 将95质量份的石墨粉末与5质量份的Si氧化物与1质量份的羧甲基纤维素与1质量份的丁苯橡胶(SBR)的分散液混合,并加入适量的水,制备负极复合材料浆料。接着,将负极复合材料浆料涂布于厚度为7.8μm、1%延伸强度为550MPa的铜箔(负极集电体)的两面,使涂膜干燥。然后,用辊将涂膜压延后,切割成规定的电极尺寸,制作在负极集电体的两面形成有负极复合材料层的负极。在负极的长度方向一端部(位于电极体的卷内侧的端部)设有未形成负极复合材料层而露出负极集电体的露出部,将镍制的负极引线焊接在该露出部。

[0089] [分隔件的制作]

[0090] 准备厚度12μm的聚乙烯制的多孔质基材。将α-Al_2O_3粉末(无机颗粒)与粘结材料以75:25的固体成分质量比混合后加入适量的水,制备功能层用浆料。用微凹版涂布机将该功能层用浆料涂布于基材的一个面的全域,并使涂膜在50℃的烘箱中加热干燥4小时,得到在基材的一个面上形成有具有平均厚度3.0μm的耐热层的功能层的分隔件。

[0091] 测定功能层的外表面的十点平均粗糙度(Rz)的结果为2.2μm。

[0092] [电极体的制作]

[0093] 隔着分隔件将正极与负极卷绕成漩涡状,制作卷绕型的电极体。此时,以分隔件的功能层与正极相对的方式配置分隔件。

[0094] [非水电解质的制备]

[0095] 通过向以3:7的体积比混合有碳酸亚乙酯(EC)与碳酸二甲酯(DMC)的100质量份的混合溶剂中,添加5质量份的碳酸亚乙烯酯(VC),使六氟化磷酸锂($LiPF_6$)以1.5摩尔/升的浓度溶解,从而制备非水电解质。

[0096] [二次电池的制作]

[0097] 在上述电极体的上下分别配置绝缘板,并将电极体收纳于外装罐内。分别将负极引线焊接在有底圆筒状的外装罐的底部,将正极引线焊接在封口体。向外装罐内注入非水电解质后,隔着垫片,通过封口体密封外装罐的开口部后,在60℃的恒温槽中静置15小时,制作二次电池。

[0098] <比较例2>

[0099] 除在负极集电体中使用厚度为7.8μm、1%延伸强度为300MPa的铜箔以外,与比较例1同样地制作二次电池。

[0100] <比较例3>

[0101] 除在负极集电体中使用厚度为7.8μm、1%延伸强度为200MPa的铜箔以外,与比较例1同样地制作二次电池。

[0102] <比较例4>

[0103] 除在正极集电体中使用厚度为15.0μm、1%延伸强度为120MPa的铝箔以外,与比较例1同样地制作二次电池。

[0104] <比较例5>

[0105] 除在正极集电体中使用厚度为15.0μm、1%延伸强度为58MPa的铝箔以外,与比较例1同样地制作二次电池。

[0106] <比较例6>

[0107] 在正极集电体中使用厚度为15.0μm、1%延伸强度为58MPa的铝箔,在负极集电体中使用厚度为7.8μm、1%延伸强度为200MPa的铜箔,除此之外,与比较例1同样地制作二次电池。

[0108] <比较例7>

[0109] 在功能层用浆料的制备中,将α-Al_2O_3粉末与粘结材料与平均粒径(D50)为3.5μm的丙烯酸类树脂颗粒以70.6:23.5:5.9的固体成分质量比混合,除此之外,与比较例1同样地制作二次电池。

[0110] 通过扫描型电子显微镜观察比较例7中得到的分隔件的功能层的表面,结果确认到丙烯酸类树脂颗粒的一部分从耐热层突出的多个凸部。以下记载的包含丙烯酸类树脂颗粒的其他比较例、实施例中也同样地确认到多个凸部。

[0111] 丙烯酸类树脂颗粒的平均粒径(D50)与耐热层的平均厚度(Db)之差为0.5μm。另外,测定功能层的外表面的十点平均粗糙度(Rz)的结果为2.7μm。

[0112] <比较例8>

[0113] 在正极集电体中使用厚度为15.0μm、1%延伸强度为120MPa的铝箔,在负极集电体中使用厚度为7.8μm、1%延伸强度为300MPa的铜箔,在功能层用浆料的制备中,将α-Al_2O_3粉末与粘结材料与平均粒径(D50)为5.0μm的丙烯酸类树脂颗粒以68.9:22.9:8.2的固体成分质量比混合,除此之外,与比较例1同样地制作二次电池。

[0114] 丙烯酸类树脂颗粒的平均粒径(D50)与耐热层的平均厚度(Db)之差为2μm。另外,测定功能层的外表面的十点平均粗糙度(Rz)的结果为2.7μm。

[0115] <电池评价>

[0116] 在环境温度25℃下,对于各比较例的二次电池,以0.2It的恒定电流进行充电直至电压为4.2V后,以4.2V进行充电直至电流值成为0.02It。之后,以0.2It的恒定电流进行放

电直至电压为3.0V。将该充放电作为1个循环,进行300个循环。

[0117] 将300次循环后的二次电池充电至3.7V,在3.7V保持电压1小时,根据以4.8mA放电时的5秒后的电压下降量求出300次循环后的电池电阻。

[0118] 另外,拍摄300次循环后的二次电池的X射线图像,在电极体的正极、负极确认到弯折的情况下评价为发生了压曲,在电极体的正极、负极未确认到弯折的情况下评价为未发生压曲。试验数设为20个。

[0119] 表1中汇总了比较例1～6的电极体的压曲发生的评价以及电池电阻的结果。其中,电池电阻的值以比较例1的结果为基准(100)、用相对值表示比较例2～6。

[0120] [表1]

[0121]

	正极集电体			负极集电体			分隔件		结果	
	1%延伸强度 CM (MPa)	厚度 CT (μm)	CM×CT	1%延伸强度 CM (MPa)	厚度 CT (μm)	CM×CT	D50−Db (μm)	Rz (μm)	压曲	电池电阻
比较例1	190	15	2850	550	7.8	4290	—	2.2	发生	100
比较例2	190	15	2850	300	7.8	2340	—	2.2	发生	100
比较例3	190	15	2850	200	7.8	1560	—	2.2	未发生	120
比较例4	120	15	1800	550	7.8	4290	—	2.2	发生	100
比较例5	58	15	870	550	7.8	4290	—	2.2	未发生	115
比较例6	58	15	870	200	7.8	1560	—	2.2	未发生	130
比较例7	190	15	2850	550	7.8	4290	0.5	2.7	发生	100
比较例8	120	15	1800	300	7.8	2340	2	4.7	发生	100

[0122] 由表1的结果可知,正极集电体和负极集电体这两者均不满足CM×CT≤1700的关系的比较例1～2、4、7～8产生了电极体的压曲。另外,正极集电体或负极集电体满足CM×CT≤1700的关系、但分隔件表面(功能层的外表面)为小于2.7μm的十点平均粗糙度(Rz)的比较例3、5～6中,电极体的压曲未发生,但电池电阻与比较例1相比上升。

[0123] 〈比较例9〉

[0124] 在负极集电体中使用厚度为7.8μm、1％延伸强度为200MPa的铜箔,在功能层用浆料的制备中,将α-Al_2O_3粉末与粘结材料与平均粒径(D50)为3.1μm的丙烯酸类树脂颗粒以71.0:23.7:5.3的固体成分质量比混合,除此之外,与比较例1同样地制作二次电池,并进行同样的试验。

[0125] 丙烯酸类树脂颗粒的平均粒径(D50)与耐热层的平均厚度(Db)之差为0.1μm。另外,测定功能层的外表面的十点平均粗糙度(Rz)的结果为2.3μm。

[0126] <比较例10>

[0127] 在负极集电体中使用厚度为7.8μm、1％延伸强度为200MPa的铜箔,在功能层用浆料的制备中,将α-Al_2O_3粉末与粘结材料与平均粒径(D50)为3.3μm的丙烯酸类树脂颗粒以71.0:23.6:5.4的固体成分质量比混合,除此之外,与比较例1同样地制作二次电池,并进行同样的试验。

[0128] 丙烯酸类树脂颗粒的平均粒径(D50)与耐热层的平均厚度(Db)之差为0.3μm。另外,测定功能层的外表面的十点平均粗糙度(Rz)的结果为2.4μm。

[0129] <实施例1>

[0130] 在负极集电体中使用厚度为7.8μm、1％延伸强度为200MPa的铜箔,在功能层用浆料的制备中,以与比较例7同样的条件混合,除此之外,与比较例1同样地制作二次电池,并进行同样的试验。

[0131] 丙烯酸类树脂颗粒的平均粒径(D50)与耐热层的平均厚度(Db)之差为0.5μm。另外,测定功能层的外表面的十点平均粗糙度(Rz)的结果为2.7μm。

[0132] <实施例2>

[0133] 在负极集电体中使用厚度为7.8μm、1％延伸强度为200MPa的铜箔,在功能层用浆料的制备中,将α-Al_2O_3粉末与粘结材料与平均粒径(D50)为4.0μm的丙烯酸类树脂颗粒以70.0:23.3:6.7的固体成分质量比混合,除此之外,与比较例1同样地制作二次电池,并进行同样的试验。

[0134] 丙烯酸类树脂颗粒的平均粒径(D50)与耐热层的平均厚度(Db)之差为1μm。另外,测定功能层的外表面的十点平均粗糙度(Rz)的结果为3.4μm。

[0135] <实施例3>

[0136] 在负极集电体中使用厚度为7.8μm、1％延伸强度为200MPa的铜箔,在功能层用浆料的制备中,以与比较例8同样的条件混合,除此之外,与比较例1同样地制作二次电池,并进行同样的试验。

[0137] 丙烯酸类树脂颗粒的平均粒径(D50)与耐热层的平均厚度(Db)之差为2μm。另外,测定功能层的外表面的十点平均粗糙度(Rz)的结果为4.7μm。

[0138] <实施例4>

[0139] 在负极集电体中使用厚度为7.8μm、1％延伸强度为200MPa的铜箔,在功能层用浆料的制备中,将α-Al_2O_3粉末与粘结材料与平均粒径(D50)为8.0μm的丙烯酸类树脂颗粒以65.6:21.8:12.6的固体成分质量比混合,除此之外,与比较例1同样地制作二次电池,并进行同样的试验。

[0140] 丙烯酸类树脂颗粒的平均粒径(D50)与耐热层的平均厚度(Db)之差为5μm。另外,测定功能层的外表面的十点平均粗糙度(Rz)的结果为7.8μm。

[0141] 表2中汇总了比较例9、10和实施例1～4的电极体的压曲发生的评价以及电池电阻的结果。其中，电池电阻的值以比较例1的结果为基准(100)，用相对值表示比较例9、10和实施例1～4。

[0142] [表2]

[0143]

	正极集电体			负极集电体			分隔件		结果	
	1%延伸强度 CM (MPa)	厚度 CT (μm)	CM×CT	1%延伸强度 CM (MPa)	厚度 CT (μm)	CM×CT	D50－Db (μm)	Rz (μm)	压曲	电池电阻
比较例 9	190	15	2850	200	7.8	1560	0.1	2.3	未发生	118
比较例 10	190	15	2850	200	7.8	1560	0.3	2.4	未发生	115
实施例 1	190	15	2850	200	7.8	1560	0.5	2.7	未发生	100
实施例 2	190	15	2850	200	7.8	1560	1	3.4	未发生	98
实施例 3	190	15	2850	200	7.8	1560	2	4.7	未发生	98
实施例 4	190	15	2850	200	7.8	1560	5	7.8	未发生	98

[0144] 由表2的结果可知,在负极集电体中,满足CM×CT≤1700的关系但分隔件表面(功能层的外表面)为小于0.7μm的十点平均粗糙度(Rz)的比较例9、10中,电极体的压曲未发生,但电池电阻与比较例1相比上升。另一方面,在负极集电体中,满足CM×CT≤1700的关系、分隔件表面(功能层的外表面)为2.7μm以上的十点平均粗糙度(Rz)的实施例1～4中,电极体的压曲未发生,另外,电池电阻与比较例1同等。即,可以说实施例1～4抑制了电池电阻的上升。

[0145] 〈比较例11〉

[0146] 在正极集电体中使用厚度为15.0μm、1％延伸强度为58MPa的铜箔,与比较例9使用同样的功能层用浆料,除此之外,与比较例1同样地制作二次电池,并进行同样的试验。

[0147] 〈比较例12〉

[0148] 在正极集电体中使用厚度为15.0μm、1％延伸强度为58MPa的铝箔,使用与比较例10同样的功能层用浆料,除此之外,与比较例1同样地制作二次电池,并进行同样的试验。

[0149] 〈实施例5〉

[0150] 在正极集电体中使用厚度为15.0μm、1％延伸强度为58MPa的铝箔,使用与实施例1同样的功能层用浆料,除此之外,与比较例1同样地制作二次电池,并进行同样的试验。

[0151] 〈实施例6〉

[0152] 在正极集电体中使用厚度为15.0μm、1％延伸强度为58MPa的铝箔,使用与实施例2同样的功能层用浆料,除此之外,与比较例1同样地制作二次电池,并进行同样的试验。

[0153] 〈实施例7〉

[0154] 在正极集电体中使用厚度为15.0μm、1％延伸强度为58MPa的铝箔,使用与实施例3同样的功能层用浆料,除此之外,与比较例1同样地制作二次电池,并进行同样的试验。

[0155] 〈实施例8〉

[0156] 在正极集电体中使用厚度为15.0μm、1％延伸强度为58MPa的铝箔,使用与实施例4同样的功能层用浆料,除此之外,与比较例1同样地制作二次电池,并进行同样的试验。

[0157] 〈实施例9〉

[0158] 在正极集电体中使用厚度为15.0μm、1％延伸强度为58MPa的铝箔,在负极集电体中使用厚度为7.8μm、1％延伸强度为200MPa的铜箔,使用与实施例4同样的功能层用浆料,除此之外,与比较例1同样地制作二次电池,并进行同样的试验。

[0159] 表3中汇总了比较例11、12和实施例5～9的电极体的压曲发生的评价以及电池电阻的结果。其中,电池电阻的值以比较例1的结果为基准(100),用相对值表示比较例11、12和实施例5～9。

[0160] [表3]

[0161]

	正极集电体			负极集电体			分隔件		结果	
	1%延伸强度 CM (MPa)	厚度 CT (μm)	CM×CT	1%延伸强度 CM (MPa)	厚度 CT (μm)	CM×CT	D50-Db (μm)	Rz (μm)	压曲	电池电阻
比较例11	58	15	870	550	7.8	4290	0.1	2.3	未发生	114
比较例12	58	15	870	550	7.8	4290	0.3	2.4	未发生	110
实施例 5	58	15	870	550	7.8	4290	0.5	2.7	未发生	100
实施例 6	58	15	870	550	7.8	4290	1	3.4	未发生	99
实施例 7	58	15	870	550	7.8	4290	2	4.7	未发生	99
实施例 8	58	15	870	550	7.8	4290	5	7.8	未发生	99
实施例 9	58	15	870	200	7.8	1560	5	7.8	未发生	100

[0162] 由表3的结果可知,在正极集电体中,满足CM×CT≤1700的关系、但分隔件表面(功能层的外表面)为小于2.7μm的十点平均粗糙度(Rz)的比较例11、12中,电极体的压曲未发生,但电池电阻与比较例1相比上升。另一方面,在正极集电体中,满足CM×CT≤1700的关系、分隔件表面(功能层的外表面)为2.7μm以上的十点平均粗糙度(Rz)的实施例5～8中,电极体的压曲未发生,另外,电池电阻与比较例1同等。即,可以说实施例5～实施例8抑制了电

池电阻的上升。另外,正极集电体和负极集电体这两者均满足CM×CT≤1700的关系、分隔件表面(功能层的外表面)为2.7μm以上的十点平均粗糙度(Rz)的实施例9中,电极体的压曲未发生,电池电阻的上升也得到抑制。

[0163] [附记]

[0164] (1)

[0165] 一种二次电池,其具备:具有正极、负极、和设置于所述正极与所述负极之间的分隔件的电极体,

[0166] 所述正极具有:正极集电体、和配置于所述正极集电体上的正极复合材料层,

[0167] 所述负极具有:负极集电体、和配置于所述负极集电体上的负极复合材料层,

[0168] 所述负极复合材料层具有包含含Si材料的负极活性物质,

[0169] 所述正极集电体和所述负极集电体中的至少任一者的集电体的1%延伸强度CM(MPa)、集电体的平均厚度CT(μm)满足CM×CT≤1700的关系,

[0170] 所述分隔件具有:与所述正极相对的第1分隔件表面、以及与所述负极相对的第2分隔件表面,所述第1分隔件表面和所述第2分隔件表面中的至少任一者具有2.7μm以上的十点平均粗糙度(Rz)。

[0171] (2)

[0172] 根据上述(1)所述的二次电池,其中,与所述正极相对的所述第1分隔件表面具有2.7μm以上的十点平均粗糙度(Rz)。

[0173] (3)

[0174] 根据上述(1)或(2)所述的二次电池,其中,所述集电体的平均厚度CT为5.0μm以上且25.0μm以下的范围。

[0175] (4)

[0176] 根据上述(1)~(3)中任一项所述的二次电池,其中,所述分隔件具备:基材,其具有第1表面以及与所述第1表面为相反侧的第2表面;和功能层,其配置于所述基材的所述第1表面与所述第2表面中的至少所述第1表面,

[0177] 所述功能层的外表面是与所述正极相对的所述第1分隔件表面或者是与所述负极相对的所述第2分隔件表面,且具有0.7μm以上的十点平均粗糙度(Rz)。

[0178] (5)

[0179] 根据上述(4)所述的二次电池,其中,所述功能层的外表面是与所述正极相对的所述第1分隔件表面。

[0180] (6)

[0181] 根据上述(4)或(5)所述的二次电池,其中,所述功能层含有:包含无机颗粒的耐热层、和分散于所述耐热层而存在的树脂颗粒,

[0182] 所述树脂颗粒的一部分形成从所述耐热层的表面突出的凸部。

[0183] (7)

[0184] 根据上述(6)所述的二次电池,其中,所述树脂颗粒的平均粒径(D50)与所述耐热层的平均厚度之差为0.5μm以上。

[0185] (8)

[0186] 根据上述(6)或(7)所述的二次电池,其中,俯视所述功能层的表面时的所述树脂

颗粒的面积占有率为2％以上且30％以下。

[0187] (9)

[0188] 根据上述(6)～(8)中任一项所述的二次电池,其中,所述耐热层包含粘结材料,所述无机颗粒的含量相对于所述粘结材料的质量为400质量％以上且9900质量％以下。

[0189] (10)

[0190] 根据上述(6)～(8)中任一项所述的二次电池,其中,所述耐热层包含粘结材料和具有芳酰胺键的聚合物,所述无机颗粒的含量相对于所述粘结材料与所述具有芳酰胺键的聚合物的总质量为25质量％以上且900质量％以下。

[0191] (11)

[0192] 根据上述(1)～(10)中任一项所述的二次电池,其中,所述含Si材料的含量相对于所述负极活性物质的总质量为3质量％以上。

[0193] (12)

[0194] 根据上述(1)～(11)中任一项所述的二次电池,其中,所述分隔件具备:基材,其具有第1表面以及与所述第1表面为相反侧的第2表面;和功能层,其配置于所述基材的所述第1表面,

[0195] 所述基材的所述第2表面是与所述正极相对的所述第1分隔件表面或者是与所述负极相对的所述第2分隔件表面,且具有2.7μm以上的十点平均粗糙度(Rz)。

[0196] 附图标记说明

[0197] 10二次电池、11正极、12负极、13分隔件、13a第1分隔件表面、13b第2分隔件表面、14电极体、15电池外壳、16外壳主体、17封口体、18、19绝缘板、20正极引线、21负极引线、22突出部、23局部开口的金属板、24下阀体、25绝缘构件、26上阀体、27盖、28垫片、30基材、30a第1表面、30b第2表面、32功能层、34耐热层、36树脂颗粒、36a凸部。

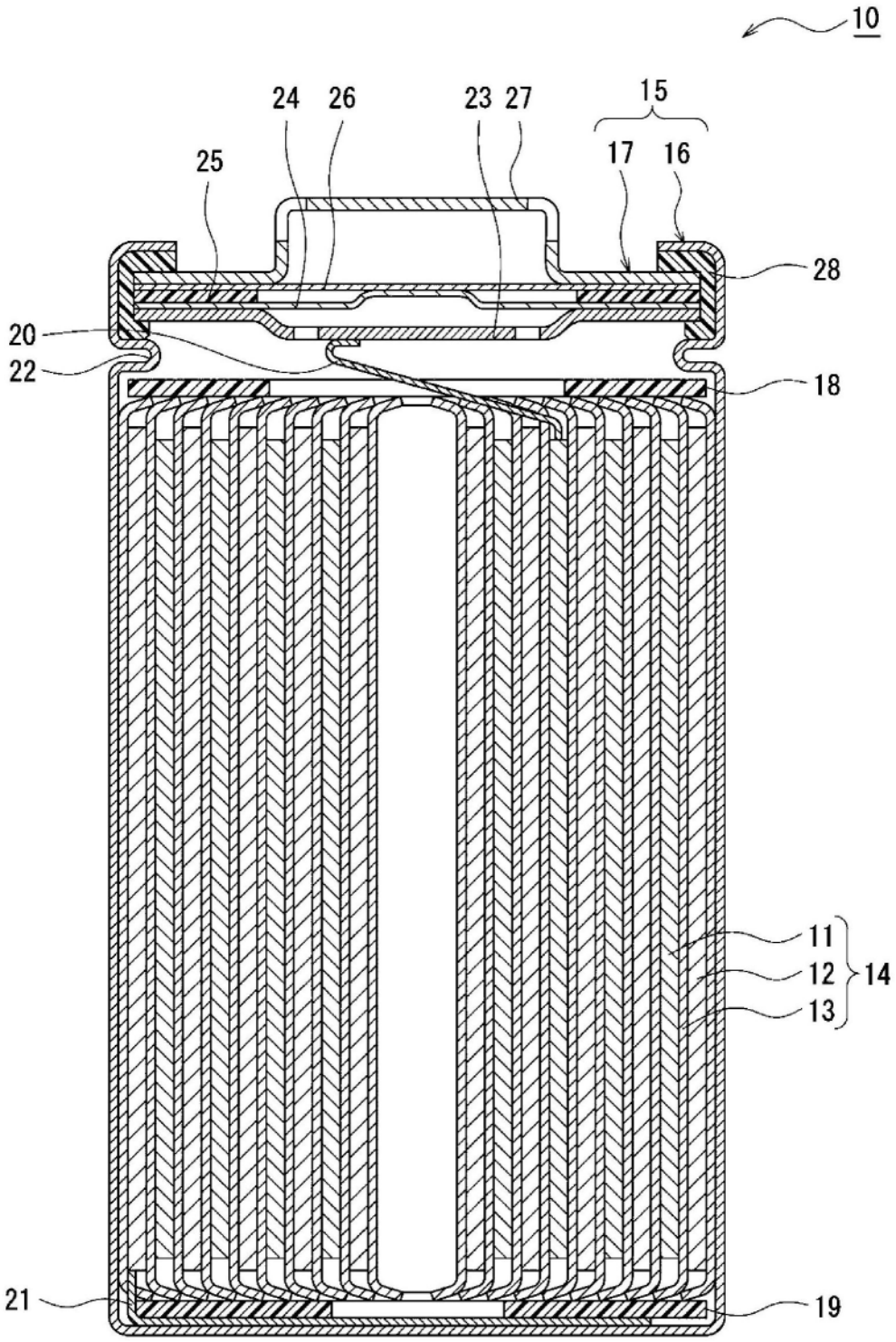


图1

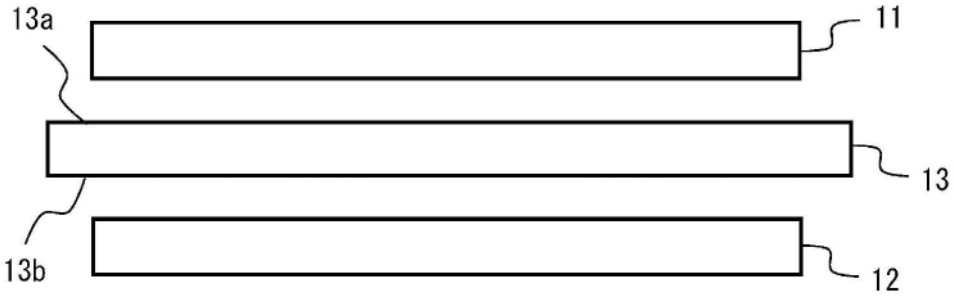


图2

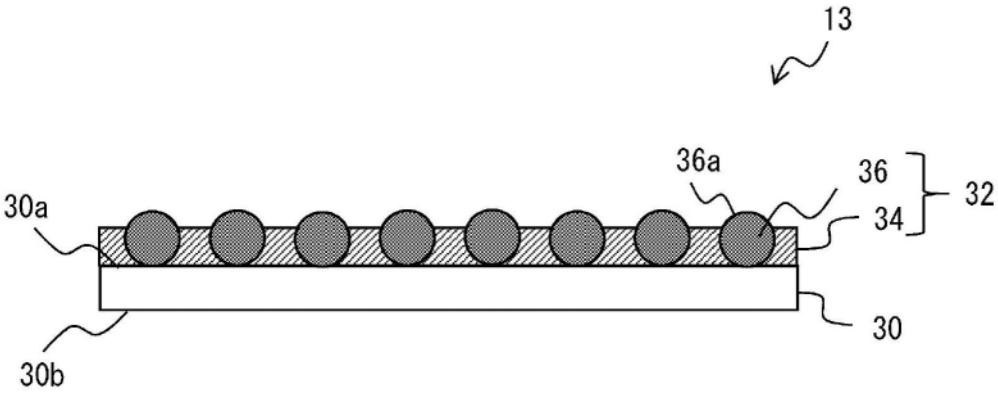


图3