



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102405552 B

(45) 授权公告日 2015. 08. 19

(21) 申请号 201080005413. 9

(56) 对比文件

(22) 申请日 2010. 06. 11

JP 特开 2005-56681 A, 2005. 03. 03,

CN 101546822 A, 2009. 09. 30,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

审查员 张瑞雪

2011. 07. 26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2010/059933 2010. 06. 11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/155060 JA 2011. 12. 15

(73) 专利权人 丰田自动车株式会社

地址 日本爱知县

(72) 发明人 上木智善 福本友祐 岛村治成

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 段承恩 杨光军

(51) Int. Cl.

H01M 10/0587(2006. 01)

H01M 2/16(2006. 01)

H01M 4/13(2006. 01)

H01M 4/139(2006. 01)

H01M 10/052(2006. 01)

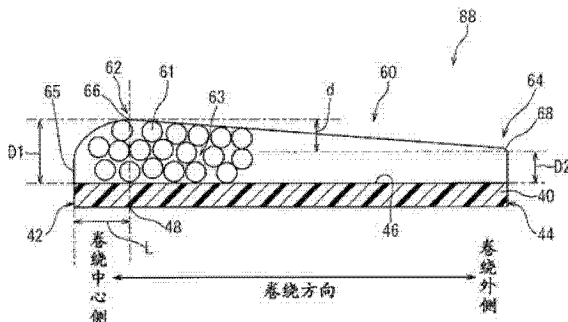
权利要求书1页 说明书11页 附图4页

(54) 发明名称

锂二次电池及其制造方法

(57) 摘要

由本发明得到的锂二次电池,是具备卷绕电极体的锂二次电池,所述卷绕电极体是正极片和负极片隔着隔板片(40)卷绕成的,在构成卷绕电极体的正极片、负极片和隔板片(40)的至少任一个片的表面,遍及该片(40)的纵向而形成有多孔层(60),在卷绕电极体的卷绕方向上,多孔层(60)其卷绕中心部(62)比卷绕外侧部(64)厚。



1. 一种锂二次电池,是具备电极体的锂二次电池,所述电极体具有与隔板片一起卷绕的正极片和负极片,所述隔板片位于所述正极片和所述负极片之间,其中,

在所述正极片、所述负极片和所述隔板片的至少一个片的表面,形成有多孔层,

形成在所述表面的卷绕开始侧的所述多孔层的厚度比形成在卷绕结束侧的所述多孔层的厚度厚,

从所述卷绕开始侧的端部起到所述片的 20% 处所形成的多孔层的平均厚度,比从所述卷绕结束侧的端部起到 20% 处所形成的多孔层的平均厚度厚。

2. 根据权利要求 1 所述的锂二次电池,其中,

所述多孔层以从所述片的所述卷绕结束侧到所述卷绕开始侧逐渐变厚的方式形成。

3. 根据权利要求 1 所述的锂二次电池,其中,

所述多孔层具有最厚的最厚部和最薄的最薄部,

所述最厚部与所述最薄部的厚度之差为 $2\mu\text{m} \sim 4\mu\text{m}$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的锂二次电池,其中,所述多孔层的孔隙率为 45%~65%。

5. 根据权利要求 1 所述的锂二次电池,其中,所述多孔层由金属化合物粒子构成。

6. 根据权利要求 1 所述的锂二次电池,其中,所述多孔层形成于所述隔板片的表面。

7. 根据权利要求 6 所述的锂二次电池,其中,所述多孔层形成于所述隔板片的负极片侧的表面。

8. 一种锂二次电池的制造方法,是制造权利要求 1~7 的任一项所述的锂二次电池的方法,其特征在于,具有通过采用涂布机构在行进中的正极片、负极片和隔板片的至少任一个片的表面涂布多孔层形成用涂料并进行干燥来形成多孔层的工序;一边使所述片的行进速度变化一边涂布所述多孔层形成用涂料。

9. 根据权利要求 8 所述的制造方法,其中,

所述涂布机构是凹版辊,

一边使所述凹版辊的旋转速度变化一边涂布所述多孔层形成用涂料。

10. 根据权利要求 8 或 9 所述的制造方法,其中,

在所述行进中的片表面上连续地形成相当于多个电池量的多孔层。

11. 一种车辆,装载有权利要求 1~7 的任一项所述的锂二次电池或采用权利要求 8~10 的任一项所述的制造方法制造的锂二次电池。

锂二次电池及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂二次电池,详细地讲,涉及提高了对充放电循环的耐久性的锂二次电池及其制造方法。

背景技术

[0002] 近年,锂离子电池、镍氢电池等的二次电池,作为车辆搭载用电源或个人电脑和便携式终端的电源其重要性在提高。尤其是,重量轻且可以得到高能量密度的锂离子电池,期待着作为优选用作为车辆搭载用高输出功率电源的电池。在这种锂离子电池的一种典型的构成中,通过锂离子在正极与负极之间往来而进行充电和放电。作为有关这种二次电池的现有技术可举出专利文献 1 ~ 4。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献 1:国际公开第 2005/067080 号小册子

[0005] 专利文献 2:日本国专利申请公开 2004-07149 号公报

[0006] 专利文献 3:日本国专利申请公开 04-342954 号公报

[0007] 专利文献 4:国际公开第 2005/067079 号小册子

发明内容

[0008] 然而,在锂离子电池的用途中,存在设想以反复进行高速率的充放电(快速充放电)的方式使用的情况。作为车辆的动力源使用的锂离子电池(例如,作为动力源搭载在将锂离子电池和如内燃机等那样工作原理不同的其他的动力源并用的混合动力车辆上的锂离子电池),是设想这样的使用方式的锂离子电池的代表例。然而,已知:以往的一般的锂离子电池,即使是对低速率下的充放电循环显示比较高的耐久性的电池,在反复进行高速率充放电的充放电图中,也容易引起性能劣化(电池容量的降低等)。

[0009] 本发明是鉴于该点而完成的,其主要的目的是提供提高了对充放电的循环耐久性的锂二次电池。

[0010] 本申请发明者着眼于:在具有卷绕型的电极体的锂二次电池中,连续地反复进行放电和充电时,可看到电池容量显著地降低的现象,因此,详细地解析了该充放电的反复对锂二次电池带来的影响。

[0011] 其结果发现:在反复进行充放电的锂二次电池中,浸渗到卷绕电极体中的非水电解液的电解液量根据部位产生斑(不均匀)。更详细地讲,发现:由于伴随着充放电的卷绕电极体的膨胀收缩,浸渗到卷绕电极体的卷绕中心部的非水电解液的一部分被挤出到卷绕电极体的外部,卷绕中心部的电解液量低于需要量(即产生电解液枯竭)。

[0012] 这样地在卷绕中心部产生电解液枯竭时,在该卷绕中心部,充放电时电极内的电解液量不足,因此作为电池整体的充放电性能降低。另外,在电解液量相对地多的部分(即卷绕外侧部分)电池反应集中,因此促进该部分的劣化。这些现象均可以成为使对于充放电循环的锂二次电池的耐久性降低(使电池容量劣化)的主要原因。

[0013] 本发明基于该见解,采用消除或缓和上述卷绕电极体的卷绕中心部的电解液枯竭的方法来提高对于充放电循环的锂二次电池的耐久性。

[0014] 即,由本发明提供的锂二次电池,是具有卷绕电极体的锂二次电池,所述卷绕电极体是正极片和负极片隔着隔板片卷绕成的。在构成上述卷绕电极体的正极片、负极片和隔板片的至少任一个片的表面上,遍及该片的纵向形成有多孔层。在上述卷绕电极体的卷绕方向上,上述多孔层,卷绕中心部(位于卷绕中心侧的部位)比卷绕外侧部(位于卷绕外侧的部位)厚。

[0015] 在本发明的构成中,在正极片、负极片和隔板片的至少任一个片的表面上形成多孔层,并且使该多孔层的卷绕中心部比卷绕外侧部厚。因此,浸渗到卷绕电极体的卷绕中心部的电解液量变多,卷绕中心部的保液性提高。根据该构成,即使是由于充放电、卷绕电极体反复进行膨胀收缩的场合,也能够通过从卷绕中心部挤出非水电解液来抑制产生电解液枯竭的情况,能够适当地保持卷绕中心部的电解液量。由此,能够提高对于充放电循环的耐久性(例如充放电循环后的容量维持率)。

[0016] 在此公开的一种方式中,优选:在上述卷绕电极体的卷绕方向上,形成有上述多孔层的上述片之中,从上述卷绕电极体的卷绕中心侧的端部起到20%处所形成的多孔层的平均厚度,比从上述卷绕电极体的卷绕外侧的端部起到20%处所形成的多孔层的平均厚度厚。由此,通过从卷绕中心部挤出非水电解液,能够更切实地抑制产生电解液枯竭的情况。

[0017] 在此公开的优选的一种方式中,上述多孔层以从上述卷绕电极体的卷绕外侧到卷绕中心侧逐渐变厚的方式形成。由此,通过从卷绕中心部挤出非水电解液,能够更切实地抑制产生电解液枯竭的情况。

[0018] 在此公开的优选的一种方式中,上述多孔层具有最厚的最厚部和最薄的最薄部,优选:上述最厚部与上述最薄部的厚度之差为 $2\mu\text{m}\sim 4\mu\text{m}$ 。比该范围过小(典型地,低于 $2\mu\text{m}$)时,卷绕中心部的保液效果降低,有时不能够得到如上述那样的循环耐久性提高效果。比该范围过大(典型地,超过 $4\mu\text{m}$)时,在卷绕中心部与卷绕外侧,极板间距离之差过大,因此会变成电池反应变得不均匀,循环耐久性降低的倾向。

[0019] 另外,优选上述多孔层的孔隙率为45%~65%。比该范围过于小(典型地,低于45%)时,多孔层本身作为电阻成分发挥作用,因此相比于没有多孔层的情况会变成循环耐久性降低的倾向。比该范围过大(典型地,超过65%)时,会有不能够充分地抑制内部短路时的发热的情况。

[0020] 在此公开的优选的一种方式中,上述多孔层形成于上述隔板片的表面。优选:上述多孔层形成于上述隔板片的负极片侧的表面。该场合,与形成于负极片的表面的场合相比,制造成本降低,并且能够不对输入输出特性造成影响而形成多孔层。

[0021] 另外,本发明提供制造在此公开的任一种的锂二次电池的方法。该制造方法,其特征在于,具有通过采用涂布机构在行进中的正极片、负极片和隔板片的至少任一个片的表面涂布多孔层形成用涂料并进行干燥来形成多孔层的工序;一边使上述片的行进速度变化一边涂布上述多孔层形成用涂料。由此,能够容易地形成沿片的纵向(卷绕电极体的卷绕方向)厚度不同的多孔层。

[0022] 优选:上述涂布机构为凹版辊。并且,一边使上述凹版辊的旋转速度变化一边涂布上述多孔层形成用涂料。由此,能够容易地形成沿片的纵向(卷绕电极体的卷绕方向)厚

度不同的多孔层。

[0023] 在此公开的任一种的锂二次电池,可以是具有适合作为搭载在车辆上的电池的性能(例如可以得到高输出功率),尤其是对于高速率充放电的耐久性优异的电池。因此,根据本发明,提供具有在此公开的任一种的锂二次电池的车辆。尤其是,提供具有该锂二次电池来作为动力源(典型地,混合动力车辆或电动车辆的动力源)的车辆(例如汽车)。

[0024] 作为在此所公开的技术的优选的适用对象,可列举出:设想能够以包含 50A 以上(例如 50A ~ 250A)、进而 100A 以上(例如 100A ~ 200A)的高速率充放电在内的充放电循环使用的锂二次电池;设想是理论容量为 1Ah 以上(进而 3Ah 以上)的大容量型,以包含 2C 以上(例如 2C ~ 5C)、进而 10C 以上(例如 10C ~ 40C)的高速率充放电在内的充放电循环使用的锂二次电池;等等。

附图说明

[0025] 图 1 是模式地表示本发明的一种实施方式涉及的锂二次电池的侧面图。

[0026] 图 2 是图 1 的 II-II 线截面图。

[0027] 图 3 是模式地表示本发明的一种实施方式涉及的锂二次电池的卷绕电极体的图。

[0028] 图 4 是表示本发明的一种实施方式涉及的锂二次电池的片状电极体的主要部分的放大截面图。

[0029] 图 5 是模式地表示本发明的一种实施方式涉及的涂布装置的图。

[0030] 图 6 是模式地表示本发明的一种实施方式涉及的多孔层形成工序的图。

[0031] 图 7 是模式地表示具有本发明的一种实施方式涉及的锂二次电池的车辆侧面图。

具体实施方式

[0032] 以下,一边参照附图一边说明本发明的实施方式。在以下的附图中,对起相同作用的构件、部位标注相同的标记进行说明。另外,各图中的尺寸关系(长度、宽度、厚度等)并不反映实际的尺寸关系。另外,本说明书中特别谈到的事项以外的、本发明的实施所必需的事项(例如,具有正极和负极的电极体的构成和制法、隔板和电解质的构成和制法、锂二次电池等的电池的构筑涉及的一般的技术等),可以作为基于该领域中的现有技术的技术人员的设计事项来掌握。

[0033] 虽然不是有意地特别限定,但下面以将被卷绕了的电极体(卷绕电极体)和非水电解液收容在圆筒型的容器中的形态的锂二次电池(锂离子电池)为例来详细地说明本发明。

[0034] 将本发明的一种实施方式涉及的锂离子电池的概略构成示于图 1 ~ 3。

[0035] 该锂二次电池 100,具有下述构成:长的形状的正极片 10 和长的形状的负极片 20 隔着长的形状的隔板 40 卷绕的形态的电极体(卷绕电极体)80,与没有图示的非水电解液一起收容在可以收容该卷绕电极体 80 的形状(圆筒型)的容器 50 中。

[0036] 容器 50 具有上端开放的有底圆筒状的容器主体 52、和将其开口部闭塞的盖体 54。作为构成容器 50 的材质,可优选使用铝、钢、镀 Ni 的 SUS 等的金属材料(在该实施方式中使用镀 Ni 的 SUS)。或者,也可以是将 PPS、聚酰亚胺树脂等的树脂材料成型而成的容器 50。

在容器 50 的上面（即盖体 54），设置有与卷绕电极体 80 的正极 10 电连接的正极端子 70。在容器 50 的下面，设置有与卷绕电极体 80 的负极 20 电连接的负极端子 72（在该实施方式中由容器主体 52 兼作）。卷绕电极体 80 与没有图示的非水电解液一起被收容在容器 50 的内部。

[0037] 本实施方式涉及的卷绕电极体 80，除了后述的隔板 40 的构成以外，与通常的锂离子电池的卷绕电极体同样，如图 3 所示，在组装卷绕电极体 80 的前阶段，具有长的形状的片结构（片状电极体）88。

[0038] 正极片 10，其具有在长片状的箔状的正极集电体 12 的两面保持有含有正极活性物质的正极活性物质层 14 的结构。但是，正极活性物质层 14 在沿着正极片 10 的横向的端边的一方的侧缘（在图中，为下侧的侧缘部分）不附着，形成有使负极集电体 22 以一定的宽度露出的负极活性物质层未形成部。

[0039] 负极片 20 也与正极片 10 同样地，具有在长片状的箔状的负极集电体 22 的两面保持有含有负极活性物质的负极活性物质层 24 的结构。但是，负极活性物质层 24 在沿着负极片 20 的横向的端边的一方的侧缘（在图中为上侧的侧缘部分）不附着，形成有使负极集电体 22 以一定的宽度露出的负极活性物质层未形成部。

[0040] 在制作卷绕电极体 80 时，如图 3 所示，将正极片 10 和负极片 20 隔着 2 枚的隔板片 40 层叠，制作片状电极体 88。此时，使正极片 10 和负极片 20 在横向上稍微错开地重合，以使得正极片 10 的正极活性物质层未形成部和负极片 20 的负极活性物质层未形成部从隔板片 40 的横向的两侧分别伸出。通过将这样地重合而制作的片状电极体 88 卷绕，可以制成卷绕电极体 80。

[0041] 在卷绕电极体 80 的卷绕轴方向的中央部分，形成有卷绕芯部分 82（即正极片 10 的正极活性物质层 14 和负极片 20 的负极活性物质层 24 以及隔板片 40 紧密地层叠的部分）。另外，在卷绕电极体 80 的卷绕轴方向的两端部，正极片 10 以及负极片 20 的电极活性物质层未形成部分分别从卷绕芯部分 82 向外方伸出。在所述正极侧的伸出部分（即正极活性物质层 14 未形成部分）84 以及负极侧的伸出部分（即负极活性物质层 24 未形成部分）86，分别附设有正极引线端子 74 以及负极引线端子 76，分别与上述的正极端子 70 以及负极端子 72（在此，由容器主体 52 兼作）电连接。

[0042] 构成所述卷绕电极体 80 的构成要素，除了隔板片 40 以外，可以与以往的锂离子电池的卷绕电极体同样，没有特别的限制。例如，正极片 10，可以在长的形状的正极集电体 12 的上面赋予以锂离子电池用正极活性物质为主成分的正极活性物质层 14 而形成。正极集电体 12 可优选使用铝箔等的适合于正极的金属箔。作为正极活性物质，可以没有特别限定地使用以往就在锂离子电池中使用的物质的一种或两种以上。作为在此所公开的技术的优选的适用对象，可举出以锂锰氧化物（ LiMn_2O_4 ）、锂钴氧化物（ LiCoO_2 ）、锂镍氧化物（ LiNiO_2 ）等的含有锂和过渡金属元素来作为构成金属元素的氧化物（锂过渡金属氧化物）为主成分的正极活性物质。

[0043] 负极片 20，可以在长的形状的负极集电体 22 的上面赋予以锂离子电池用负极活性物质为主成分的负极活性物质层 24 而形成。负极集电体 22 可优选使用铜箔等的适合于负极的金属箔。负极活性物质可以没有特别限定地使用在以往锂离子电池中使用的物质的一种或两种以上。作为优选例，可举出石墨碳、无定形碳等的碳材料、含有锂的过渡金属氧

化物和过渡金属氮化物等。

[0044] 作为在正负极片 10、20 间使用的优选的隔板片 40, 可举出由多孔质聚烯烃系树脂制成的隔板片。例如, 可以优选使用合成树脂制 (例如聚乙烯等的聚烯烃制) 多孔质隔板片。

[0045] 在此, 在本实施方式中, 如图 3 所示, 在构成卷绕电极体的隔板片 40 的表面形成有多孔层 60。多孔层 60 遍及隔板片的纵向而形成。在该实施方式中, 多孔层 60 是隔板片与负极片的界面, 在隔板片的负极片侧的表面 46 上形成。多孔层 60 由金属化合物粒子和粘合剂 (粘结剂) 构成, 金属化合物粒子间、金属化合物粒子与隔板片之间通过粘结剂来粘结。

[0046] 可以设想当异物混入到卷绕电极体内发生微小的内部短路时, 隔板片由于该热而熔融, 内部短路扩大 (进而电池发热), 但通过这样地在隔板片 40 与负极片 20 的界面设置多孔层 60, 可以防止内部短路的扩大, 抑制电池的发热。

[0047] 作为构成多孔层的金属化合物粒子, 优选具有耐热性、并且在电池的使用范围内电化学性稳定的物质。作为优选例, 可例举氧化铝 (Al_2O_3)、氧化铝水合物 (例如勃姆石 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$))、氢氧化镁 ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)、碳酸镁 (MgCO_3) 等。可以使用这些金属化合物材料的一种或两种以上。其中, 氧化铝或氧化铝水合物由于莫氏硬度高, 因此从可以提高多孔层的耐久性观点考虑而优选。

[0048] 可以用于上述多孔层的粘合剂, 是用于粘结金属化合物粒子的物质, 构成该粘合剂的材料本身没有特别的限定, 可以广泛地使用各种的粘合剂。作为优选例, 可举出丙烯酸系树脂。作为丙烯酸系树脂, 可以优选使用将丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸 2-羟基乙酯、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯、甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙基己基酯、丙烯酸丁酯等的单体以一种进行聚合而成的均聚物。另外, 丙烯酸系树脂, 也可以是将两种以上的上述单体聚合而成的共聚物。此外, 也可以是将上述均聚物以及共聚物的两种以上混合而成的混合物。除了上述的丙烯酸系树脂以外, 也可以使用聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯 (PTFE)、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯等。

[0049] 虽然没有特别的限定, 但优选金属化合物粒子在上述多孔层整体中占有的比例为大约 90 质量%以上 (典型地, 为 90 ~ 98 质量%), 更优选为大约 92 ~ 96 质量%。另外, 可以使粘合剂在多孔层整体中占有的比例为例如 2 ~ 10 质量%, 优选为大约 4 ~ 8 质量%。

[0050] 接着, 再利用图 4, 对本实施方式涉及的卷绕电极体 80 详细地进行说明。图 4 是放大表示作为构筑卷绕电极体的前阶段的片状电极体 88 的沿着纵向的截面的一部分的模式截面图, 是表示隔板片 40 和设置在该隔板片 40 的表面上的多孔层 60 的图。图中的左侧是卷绕中心侧 (卷绕开始侧), 右侧是卷绕外侧 (卷绕结束侧)。

[0051] 如图 4 所示, 多孔层 60 遍及隔板片 40 的纵向而形成。多孔层 60 由金属化合物粒子 61 和没有图示的粘合剂构成, 金属化合物粒子 61 间、金属化合物粒子 61 与隔板片 40 之间利用粘合剂粘结。在相邻的金属化合物粒子 61 间, 在不由粘合剂粘合的部位形成有多个孔隙 63, 在该孔隙 63 内可以保持非水电解液 (即可以使非水电解液渗入到多孔层内)。

[0052] 另外, 多孔层 60, 在卷绕电极体的卷绕方向 (片 40 的纵向) 上, 卷绕中心部 (位于卷绕中心侧的部位) 62 比卷绕外侧部 (位于卷绕外侧的部位) 64 厚。在该实施方式中, 多孔层 60 以从卷绕电极体的卷绕外侧到卷绕中心侧逐渐变厚的方式形成。并且, 设置在该多孔层的卷绕方向 (纵向) 的一端的卷绕中心部 62 的厚度 (D1), 比设置在该多孔层的卷绕方

向（纵向）的另一端的卷绕外侧部 64 的厚度 (D2) 厚 (D1 > D2)。根据该构成, 浸渗到卷绕电极体的卷绕中心部的电解液量变多, 卷绕中心部的保液性提高。

[0053] 在此, 未形成上述多孔层的以往的锂二次电池, 连续地反复进行放电和充电时, 由于伴随着充放电的卷绕电极体的膨胀收缩, 浸渗到卷绕电极体的卷绕中心部的非水电解液的一部分被挤出到卷绕电极体外部。因此, 卷绕中心部的非水电解液的电解液量低于需要量, 有可能产生电解液枯竭。若这样地在卷绕中心部产生电解液枯竭, 则在该卷绕中心部在充放电时电极内的电解液量不足, 因此作为电池整体的充放电性能降低。另外, 在电解液量相对地多的部分 (即卷绕外侧部分) 由于电池反应集中, 因此促进该部分的劣化。这些现象均可以成为使对于充放电循环的锂二次电池的耐久性降低 (使电池容量劣化) 的主要原因。

[0054] 与此相对, 在本实施方式中, 在隔板片 40 的表面形成多孔层 (具有可以保持非水电解液的孔隙 63 的层) 60, 并且使该多孔层 60 的卷绕中心部 62 比卷绕外侧部 64 厚。因此, 浸渗到卷绕电极体的卷绕中心部的电解液量变多, 卷绕中心部的保液性提高。根据该构成, 即使是由于充放电、卷绕电极体反复进行了膨胀收缩的场合, 通过从卷绕中心部挤出非水电解液也能够抑制产生电解液枯竭, 可以适当地保持卷绕中心部的电解液量。由此, 能够提高对于充放电循环的耐久性 (例如充放电循环后的容量维持率)。

[0055] 使上述多孔层的卷绕中心部 62 比卷绕外侧部 64 厚的构成, 例如可以通过在卷绕电极体的卷绕方向上, 形成有多孔层 60 的片 40 之中的从卷绕电极体的卷绕中心侧的端部 42 起到 20% 处所形成的多孔层 60 的平均厚度, 比从卷绕电极体的卷绕外侧的端部 44 起到 20% 处所形成的多孔层 60 的平均厚度厚来实现。由此, 通过从卷绕中心部挤出非水电解液, 可以更切实地抑制产生电解液枯竭。

[0056] 另外, 卷绕中心部 62 比卷绕外侧部 64 厚的多孔层, 例如, 可以通过以从卷绕电极体的卷绕外侧到卷绕中心侧逐渐变厚的方式形成来实现。由此, 通过从卷绕中心部挤出非水电解液, 可以更切实地抑制产生电解液枯竭。

[0057] 另外, 在此公开的技术中, 多孔层 60 具有最厚的最厚部 66 和最薄的最薄部 68。在该实施方式中, 多孔层 60, 在设置于该多孔层的卷绕方向 (纵向) 的一端的卷绕中心部 62 具有最厚的最厚部 66, 在设置于该多孔层的卷绕方向 (纵向) 的另一端的卷绕外侧部 64 具有最薄的最薄部 68。

[0058] 优选: 最厚部与最薄部的厚度之差为 $2\ \mu\text{m} \sim 4\ \mu\text{m}$ 。比该范围过小 (典型地, 低于 $2\ \mu\text{m}$) 时, 卷绕中心部的保液效果降低, 有时不能够得到如上述那样的循环耐久性提高的效果。另外, 比该范围过大 (典型地, 超过 $4\ \mu\text{m}$) 时, 在卷绕中心部与卷绕外侧, 极板间距离之差过大, 因此电池反应变得不均匀, 会成为循环耐久性降低的倾向。最厚部与最薄部的厚度差大约为 $2\ \mu\text{m} \sim 4\ \mu\text{m}$ 较适当, 更优选为 $2.5\ \mu\text{m} \sim 4\ \mu\text{m}$, 特别优选为 $3\ \mu\text{m} \sim 4\ \mu\text{m}$ 。最薄部 68 的厚度 (D2) 没有特别的限定, 只要使其为大约 $2\ \mu\text{m}$ 以上 (典型地, 为 $2\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$, 例如 $4\ \mu\text{m}$ 左右) 即可。

[0059] 另外, 优选: 多孔层的孔隙率为 $45\% \sim 65\%$ 。比该范围过小 (典型地, 低于 45%) 时, 多孔层本身作为电阻成分发挥作用, 因此与比没有多孔层的场合相比, 会成为循环耐久性降低的倾向。另外, 比该范围过大 (典型地, 大于 65%) 时, 会有时不能够充分地抑制内部短路时的发热。孔隙率为大约 $45\% \sim 65\%$ 较适当, 更优选为 $50\% \sim 65\%$, 特别优选为

50%~60%。另外,上述孔隙率,可以由多孔层的不含有孔隙的真体积 V_1 和含有孔隙的表观体积 V_2 ,采用下述式(1)算出。

$$[0060] \quad \text{孔隙率}(\%) = [(V_2 - V_1) / V_2] \times 100 \quad (1)$$

[0061] 在此,真体积 V_1 可以由金属化合物粒子以及粘合剂的真密度和其配合比算出。另外,表观体积 V_2 可以由多孔层的外径尺寸(厚度和面积)求出。

[0062] 另外,隔板片 40 具有:该片之中从卷绕电极体的卷绕中心侧的端部 42 到规定的位置 48 不与负极片 20 对向的(即从负极片 20 的卷绕中心侧的端部伸出的)卷舍部分 L。该卷舍部分 L,例如可以作为用于卷绕在卷芯上的余卷部分。该场合下,形成于卷舍部分 L 上的多孔层 60 的厚度没有特别的限制。在该实施方式中,被配置成:在与负极片对向的区域,最厚部 66 成为卷绕电极体的最卷绕中心侧,形成于卷舍部分 L 上的多孔层,以从最厚部 66 到卷绕中心侧的端部 65 逐渐变薄的方式形成。

[0063] 接着,对上述多孔层的形成方法进行说明。在此公开的多孔层 60,例如,可以通过将在适当的溶剂(优选有机系溶剂)中分散了金属化合物粒子、粘合剂、其他的多孔层形成成分的多孔层形成用涂料呈带状地涂布在隔板片的一面或两面(在此为一面)上,并进行干燥来形成。

[0064] 作为用于上述多孔层形成用涂料的溶剂,可举出 N-甲基吡咯烷酮(NMP)、吡咯烷酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、环己酮、甲苯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺等的有机系溶剂或这些溶剂的两种以上的组合。或者,也可以是水或以水为主体的混合溶剂。作为构成所述混合溶剂的水以外的溶剂,可以适当选择使用能够与水均匀地混合的有机溶剂(低级醇、低级酮等)的一种或两种以上。

[0065] 将这样的多孔层形成用涂料涂布在隔板片的表面上的操作(工序)没有特别的限定,可以广泛地使用各种的操作。例如,可以通过使用适当的涂布装置在上述隔板片上涂布规定量的多孔层形成用涂料来形成。

[0066] 作为在隔板片上涂布多孔层形成用涂料的装置,例如,可举出如图 5 那样的涂布装置 200。在该涂布装置 200 中,一边将隔板片 40 通过支撑辊 220 的旋转进行运送,一边使其从支持辊 220 与涂布机构 230 的间隙通过,沿着运送中的隔板片的纵向由涂布机构 230 涂布多孔层形成用涂料 240。然后,通过干燥炉 250 使多孔层形成用涂料 240 中的溶剂(例如 NMP)挥发,形成多孔层 60。

[0067] 在该实施方式中,涂布装置 200 是凹版辊涂布装置,涂布机构 230 是凹版辊。该场合下,附着在凹版辊 230 的表面凹凸上的多孔层形成用涂料 240,由没有图示的刮刀刮落后,被转印、涂布于随着沿与该凹版辊 230 的旋转相同的方向旋转的支撑辊 220 行进的隔板片 40 的表面上。

[0068] 在此,在本实施方式中,形成沿片的纵向厚度不同的多孔层 60 很重要。所述的多孔层 60,例如,可以通过在行进中的隔板片 40 的表面,一边使该片 40 的行进速度变化一边涂布多孔层形成用涂料来形成。一般地,只要来自涂布机构 230 的供给量相同,则片的行进速度越相对地降低则多孔层形成用涂料越成为厚涂。因此,通过一边使片的行进速度变化一边涂布多孔层形成用涂料,可以形成沿片的纵向厚度不同的多孔层。在本实施方式中,一边使片的行进速度逐渐变化一边涂布多孔层形成用涂料。由此,可以沿片的纵向连续地形成厚度不同的多孔层。

[0069] 另外,在该实施方式中,作为涂布机构使用凹版辊 230。该场合下也可以一边使凹版辊 230 的旋转速度变化一边涂布多孔层形成用涂料。一般地,只要是片 40 的行进速度相同,则凹版辊 230 的旋转速度越相对地提高则多孔层形成用涂料越成为厚涂。因此,通过一边使凹版辊的旋转速度变化一边涂布多孔层形成用涂料,可以形成沿片的纵向厚度不同的多孔层。在该实施方式中,一边使凹版辊的旋转速度逐渐变化一边涂布多孔层形成用涂料。由此,可以沿片的纵向连续地形成厚度不同的多孔层。

[0070] 另外,在本实施方式中,如图 6 所示,在行进中的片 40 的表面连续地形成相当于多个电池的量的多孔层 60。根据本构成,由于一边使片的行进速度(以及凹版辊的旋转速度)变化一边涂布多孔层形成用涂料,因此可以在行进中的隔板片 40 的表面连续地形成沿片的纵向厚度不同的多孔层 60。

[0071] 这样地在隔板片 40 的表面上形成了厚度不同的多孔层 60 后,接着将隔板片 40 切断成相当于 1 个电池的量的长度。然后,通过将正极片 10 和负极片 20 隔着 2 枚隔板片 40 卷绕来构筑卷绕电极体 80。

[0072] 具体地讲,首先,通过将正极片 10 和负极片 20 隔着 2 枚隔板片 40 层叠来制作片状电极体 88(图 3)。此时,以形成在隔板片 40 表面上的多孔层(但是,形成于卷舍部分 L(图 4)的多孔层除外)与负极片 20 对向的方式进行配置即可。然后,通过卷绕片状电极体 88 来构筑卷绕电极体 80。此时,以在与负极片 20 对向的区域内最厚部 66 成为卷绕电极体的最卷绕中心侧的方式进行卷绕即可。这样地完成本实施方式涉及的卷绕电极体 80 的构筑。

[0073] 然后,如图 1 和图 2 所示,将所述构成的卷绕电极体 80 收容在容器主体 52 内,向该容器主体 52 内配置(注液)适当的非水电解液。作为与上述卷绕电极体 80 一起收容在容器主体 52 内的非水电解液,可以没有特别限定地使用与在以往的锂二次电池中使用的非水电解液同样的非水电解液。所述的非水电解液,典型地,具有使适当的非水溶剂中含有支持电解质的组成。作为上述非水溶剂,例如,可以使用碳酸亚乙酯(EC)、碳酸乙基甲基酯(EMC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸亚丙酯(PC)等。另外,作为上述支持电解质,例如,可以优选使用 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiA_5F_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 等的锂盐。例如,可以优选使用使以 3 : 4 : 3 的体积比含有 EC、EMC 和 DMC 的混合溶剂中,以约 1mol/L 的浓度含有作为支持电解质的 LiPF_6 的非水电解液。

[0074] 通过将上述非水电解液与卷绕电极体 80 一起收容在容器主体 52 内,并由盖体 52 密封容器主体 52 的开口部,来完成本实施方式涉及的锂二次电池 100 的构筑(组装)。另外,容器主体 52 的封装工艺和电解液的配置(注液)工艺,可以与在以往的锂二次电池的制造中进行的方法同样地进行。然后,进行该电池的调整(初始充放电)。也可以根据需要进行脱气和品质检验等的工序。

[0075] 以下,对有关本发明的试验例进行说明,但并不是有意将本发明限定于以下的试验例所示的内容。

[0076] < 试验例 1 : 多孔层形成用涂料的制作 >

[0077] 使用作为金属化合物粒子的平均粒径 $0.7 \mu\text{m}$ 的氧化铝粉末、和含有作为粘合剂的丙烯酸树脂的粘合剂溶液,在 NMP 中进行混合,使得氧化铝粉末与粘合剂的质量比为 95 : 5、固体成分浓度为约 40 质量%。使用高速搅拌分散机(CLEARMIX :M Technique 公司制),以 15000rpm 将该混合物预混炼 5 分钟,接着通过 20000rpm、15 分钟的正式混炼,调制

了多孔层形成用涂料。

[0078] < 试验例 2 : 多孔层的形成 >

[0079] 通过使用凹版辊 (接触反转方式) 将上述试验例 1 制作的的各种的多孔层形成用涂料以带状涂布在长的形状的隔板片 40 (使用厚度 20 μm 、聚丙烯 (PP)-聚乙 烯 (PE)-聚丙烯 (PP) 的 3 层结构) 的一面上并进行干燥, 形成了多孔层 60。该时, 通过一边使凹版辊的旋转速度 B 相对于隔板片的行进速度 A 的比率 (速比 A/B) 在 1.1 ~ 1.5 内逐渐变化一边涂布多孔层形成用涂料, 形成了沿片的纵向厚度不同的 5 种的多孔层 60 (样品 1 ~ 5)。将最厚部的厚度 D1、最薄部的厚度 D2、厚度差 d 分别示于表 1。

[0080] 表 1

[0081]

	孔隙率	最薄部 D1	最厚部 D2	最厚部和 最薄部的 厚度差 d	初始容量	耐久特性 容量维持 率	隔板	安全性 异物内部 短路试验
	[%]	[μm]	[μm]	[μm]	[mAh]	[%]		
样品 1	55	4	5	1	829.7	74	PP/PE/PP	0/5
样品 2	55	4	6	2	832.1	80	PP/PE/PP	0/5
样品 3	55	4	7	3	830.6	83	PP/PE/PP	0/5
样品 4	55	4	8	4	830.7	85	PP/PE/PP	0/5
样品 5	55	4	9	5	831.0	70	PP/PE/PP	0/5
样品 6	65	4	7	3	831.3	85	PP/PE/PP	0/5
样品 7	45	4	7	3	831.8	80	PP/PE/PP	0/5
样品 8	40	4	7	3	831.0	50	PP/PE/PP	0/5
样品 9	68	4	7	3	829.6	88	PP/PE/PP	1/5
样品 10	55	4	6	2	830.2	82	PE 单层	0/5
样品 11	55	4	7	3	832.5	86	PE 单层	0/5
样品 12	55	4	8	4	830.2	86	PE 单层	0/5
样品 13	55	4	4	0	830.0	74	PP/PE/PP	0/5
样品 14	无多孔层	-	-	-	832.3	71	PP/PE/PP	3/5

[0082] 另外, 在本试验例中, 通过改变多孔层形成用涂料的干燥条件 (干燥速度), 形成了孔隙率不同的 4 种的多孔层 60 (样品 6 ~ 9)。上述孔隙率, 由多孔层的不含有孔隙的真实体积 V1 和含有孔隙的表观体积 V2, 使用上述的式 (1) 算出。此外, 在本试验例中, 将隔板的种类变更成聚乙烯 (PE) 的单层结构来形成了 3 种的多孔层 60 (样品 10 ~ 12)。另外, 为了比较, 形成了使厚度差 d 为 0 μm (即纵向的厚度为一定) 的多孔层 (样品 13)。

[0083] < 试验例 3 : 锂二次电池的制作 >

[0084] 使用设置了上述试验例 2 制作的的各种的多孔层 60 的隔板片 40, 制作了锂二次电池。锂二次电池的制作如下所述地进行。

[0085] 将作为正极活性物质的平均粒径为 5 μm 的镍钴锰酸锂 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) 粉末、作为导电材料的乙炔炭黑 (AB) 和作为粘合剂的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 在 NMP 中混合, 使得这些材料的质量比为 85 : 10 : 5, 调制了正极活性物质层形成用膏。通过在厚度 15 μm 的长片状的铝箔 (正极集电体 12) 的两面呈带状地涂布该正极活性物质层形成用膏, 并进行

干燥,来制作了正极集电体 12 的两面设置了正极活性物质层 14 的正极片 10。正极活性物质层形成用膏的涂布量进行了调节,使得两面合计为约 $16.8\text{mg}/\text{cm}^2$ (固体成分基准)。

[0086] 另外,将作为负极活性物质的平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ 的石墨粉末、作为粘合剂的苯乙烯-丁二烯橡胶 (SBR) 和作为增粘剂的羧甲基纤维素 (CMC) 在水中混合,使得这些材料的质量比为 $98 : 1 : 1$,调制了负极活性物质层形成用膏。通过在厚度 $10\ \mu\text{m}$ 的长的形状的铜箔 (负极集电体 22) 的两面呈带状地涂布该负极活性物质层形成用膏,并进行干燥,从而制作了负极集电体 22 的两面设置了负极活性物质层 24 的负极片 20。负极活性物质层形成用膏的涂布量进行了调节,使得两面合计为约 $9.2\text{mg}/\text{cm}^2$ (固体成分基准)。

[0087] 然后,通过将正极片 10 和负极片 20 隔着隔板片 40 卷绕,制作了卷绕电极体 80。该时,以隔板片表面的多孔层 60 和负极片 20 对向的方式进行配置,以多孔层 60 的最厚部 66 位于卷绕电极体的卷绕中心侧的方式进行了卷绕。将这样得到的卷绕电极体 80 与非水电解液一起收容在圆筒形的电池容器 50 内,将电池容器 50 的开口部气密地封口。作为非水电解液,使用了:使以 $1 : 1 : 1$ 的体积比含有碳酸亚乙酯 (EC)、碳酸乙基甲基酯 (EMC) 和碳酸二甲酯 (DMC) 的混合溶剂中,以约 $1\text{mol}/\text{L}$ 的浓度含有作为支持电解质的 LiPF_6 的非水电解液。这样地组装了锂二次电池 100。然后,采用通常方法进行初始充放电处理 (调整),得到了试验用的锂二次电池。另外,为了比较,使用在表面没有形成多孔层的隔板片构筑了锂二次电池 (样品 14)。

[0088] < 试验例 4 : 充放电循环试验 >

[0089] 对上述试验例 3 制作的各种的锂二次电池分别进行充放电循环试验。具体地讲,将下述的充放电循环连续地反复进行 1000 次:在 25°C 下,以 2C 的电流以恒电流方式进行充电到 4.1V ,再以 $1/20\text{C}$ 的电流以 4.1 的恒电压方式充电,休止一分钟后,以 2C 的电流以恒电流方式进行放电到 3V 。然后,由上述充放电循环试验前的初始的容量和上述充放电循环试验后的放电容量,算出充放电循环试验后的容量维持率 ($= [\text{充放电循环试验后的放电容量} / \text{充放电循环试验前的初始容量}] \times 100$)。将其结果示于表 1 的对应地方。

[0090] 由表 1 明确看出,在多孔层上设置了厚度差的样品 1 ~ 12 的锂二次电池,与厚度差为 0 的样品 13 的电池、不形成多孔层的样品 14 的电池相比,显示出容量维持率增大倾向,可以确认是循环耐久性优异的电池。

[0091] 虽然没有特别的限定,但在此供试验的电池的场合,从样品 1 ~ 5 的比较来看,通过使最厚部与最薄部的厚度差 d 为 $2\ \mu\text{m} \sim 4\ \mu\text{m}$,能够实现 80% 以上的极高的容量维持率。另外,从样品 3 以及 6 ~ 9 的比较来看,通过使多孔层的孔隙率为 45% 以上,能够实现 80% 以上的极高的容量维持率。此外,从样品 2 ~ 4 以及 10 ~ 12 的比较可以确认,能够与隔板片的材质没有关系地提高循环耐久性。

[0092] < 试验例 5 : 异物内部短路试验 >

[0093] 制作了各 5 个的由上述试验例 3 制作的各种的锂二次电池,对各个电池分别实施了异物内部短路试验。异物内部短路试验,是使用高度 $0.2\text{mm} \times$ 宽度 0.1mm 、各边为 1mm 的 L 字形的镍小片,按照 JIS C8714 进行。然后,评价了达到异常发热的 NG 品的数。将结果示于表 1 的对应地方。

[0094] 如表 1 所示,形成了多孔层的样品 1 ~ 13 的锂二次电池,与不形成多孔层的样品 14 的电池相比,达到异常发热的电池明显地少,可以确认是安全性优异的电池。虽然没有特

别的限定,但在此供试验的电池的场合,从样品 3 以及 6 ~ 9 的比较可以确认,通过使多孔层的孔隙率为 65% 以下,能够实现安全性更优异的电池。

[0095] 以上通过优选的实施方式说明了本发明,但这样的记述不是限定事项,当然可以进行各种的改变。

[0096] 例如,在此公开的多孔层,形成于隔板片与负极片的界面即隔板片的负极片侧的表面上,但不限于此,多孔层可以形成于隔板片的正极侧的表面上,也可以形成于正极片的表面上,还可以形成于负极片的表面上。

[0097] 另外,在此公开的多孔层,以从卷绕电极体的卷绕外侧到卷绕中心侧逐渐变厚的方式形成,但不限于此。例如,也可以阶段性地形成厚度不同的高低阶差状的多孔层。

[0098] 另外,只要采用在隔板片的表面设置了在此公开的多孔层的构成,则所构筑的锂二次电池的形状(外形、尺寸)没有特别的限制。可以是外装由层压膜等构成的薄型片类型,也可以是电池外装壳体为圆筒形状或长方体形状的电池,或者,也可以是小型的钮扣形状。

[0099] 另外,在此公开的任一种的锂二次电池 100,可以是具有适合作为搭载在车辆上的电池的性能(例如可以得到高输出功率),特别是对于高速率充放电的耐久性优异的锂二次电池。因此,根据本发明,可提供如图 7 所示那样具有在此公开的任一种的锂二次电池 100 的车辆 1,尤其是可提供具有该锂二次电池 100 作为动力源(典型地,混合动力车辆或电动车辆的动力源)的车辆 1(例如汽车)。

[0100] 另外,作为在此所公开的技术的优选的适用对象,可例举出:设想能以包含 50A 以上(例如 50A ~ 250A)、进而 100A 以上(例如 100A ~ 200A)的高速率放电的充放电循环使用的锂二次电池 100;设想是理论容量为 1Ah 以上(进而为 3Ah 以上)的大容量型,以包含 2C 以上(例如 2C ~ 5C)、进而 10C 以上(例如 10C ~ 40C)的高速率充放电的充放电循环使用的锂二次电池;等等。

[0101] 产业上的利用可能性

[0102] 根据本发明的构成,可以提供能够提高对于充放电循环的耐久性的锂二次电池。

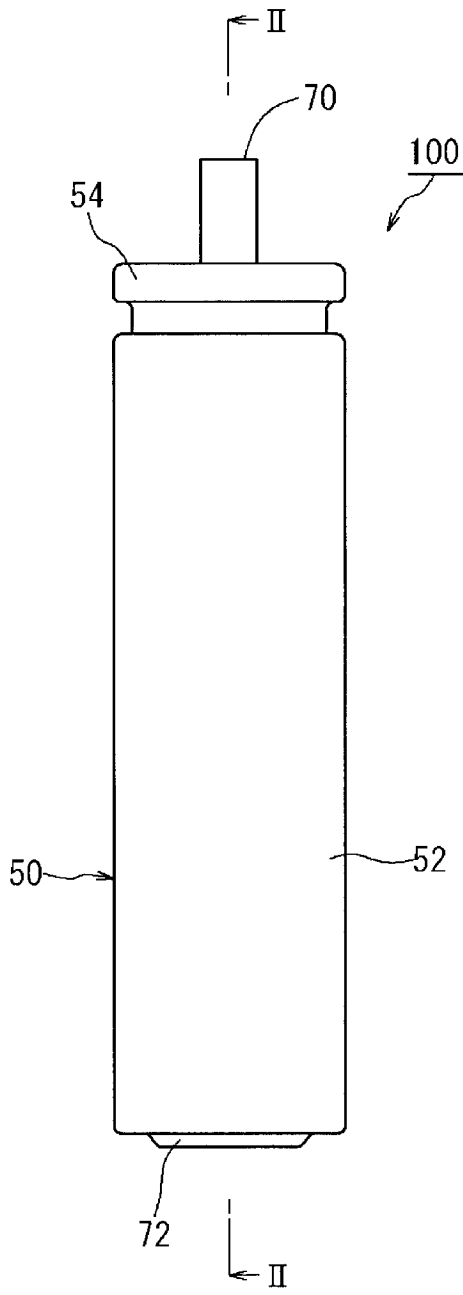


图 1

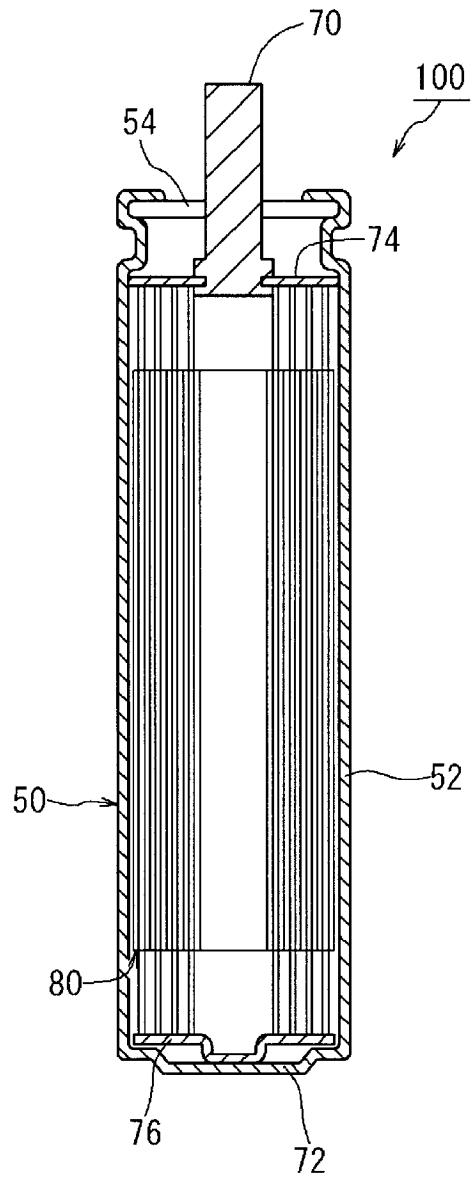


图 2

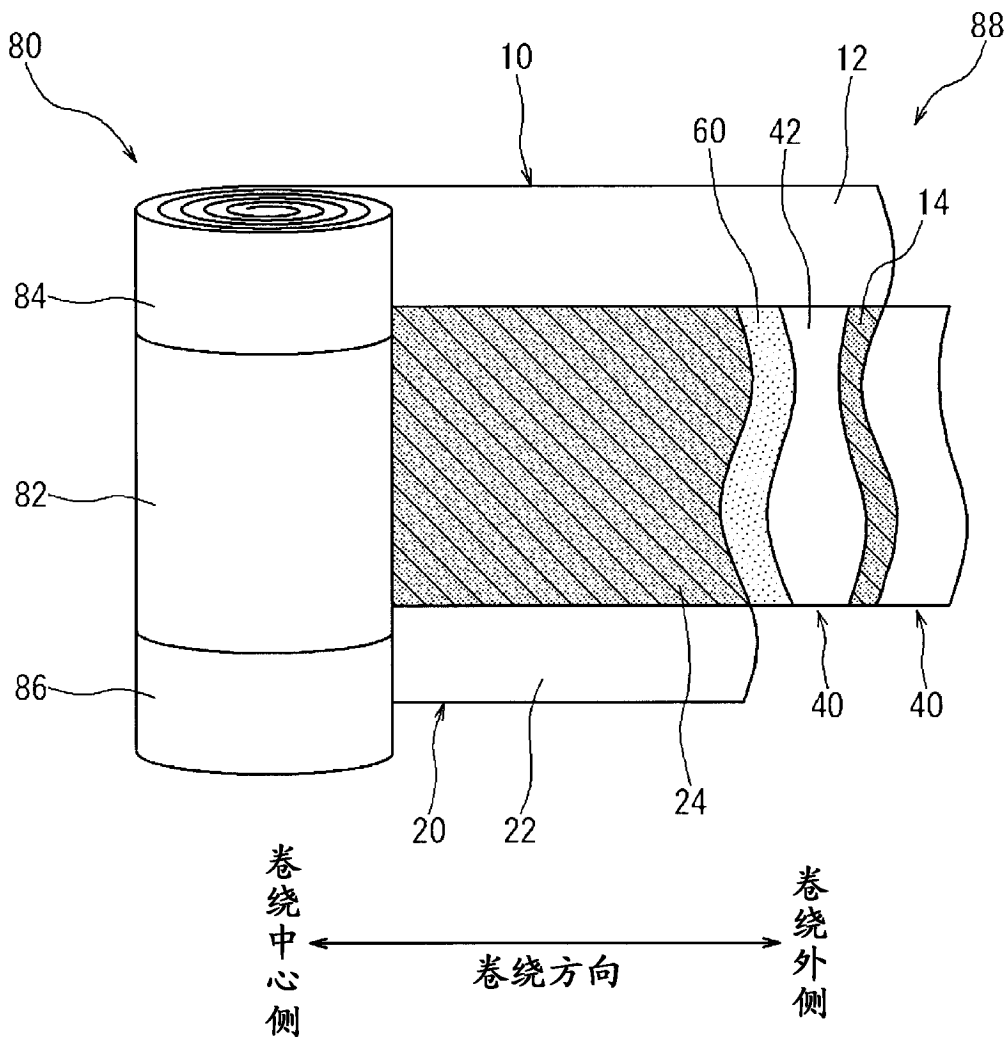


图 3

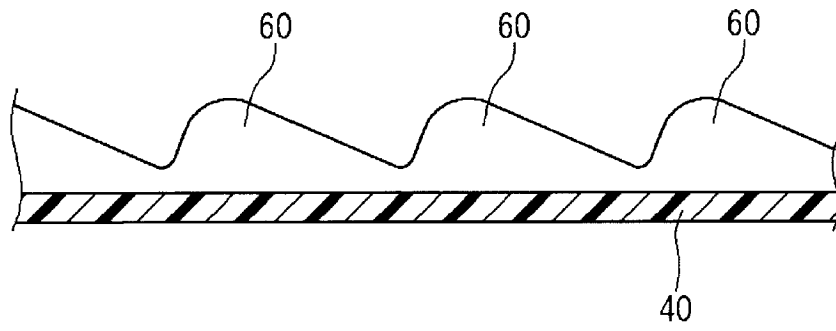


图 6

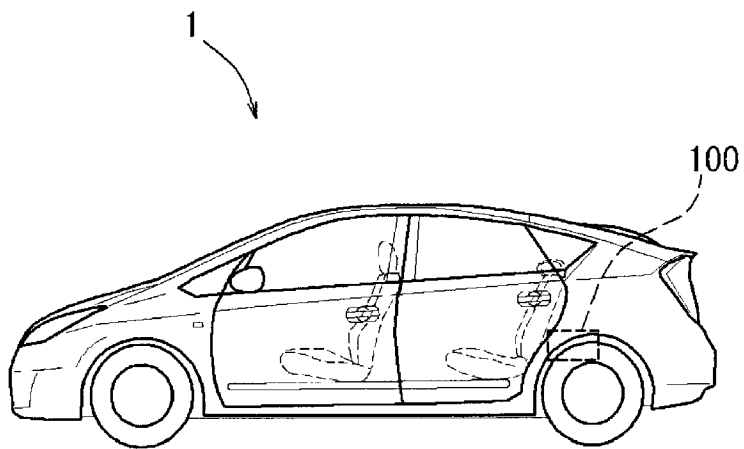


图 7