202445903

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202445903 A

(43)公開日： 中華民國 113 (2024) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：113106106 (22)申請日： 中華民國 113 (2024) 年 02 月 21 日

(51)Int. Cl.： *H01M10/0587(2010.01)* *H01M4/13 (2010.01)*

(30)優先權：2023/02/28 日本 2023-029159

(71)申請人：日商松下新能源股份有限公司 (日本) PANASONIC ENERGY CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：安田駿介 YASUDA, SHUNSUKE (JP) ；石黑祐 ISHIGURO, TASUKU (JP) ；西中優輝 NISHINAKA, YUKI (JP)

(74)代理人：劉法正；尹重君

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：3 共 24 頁

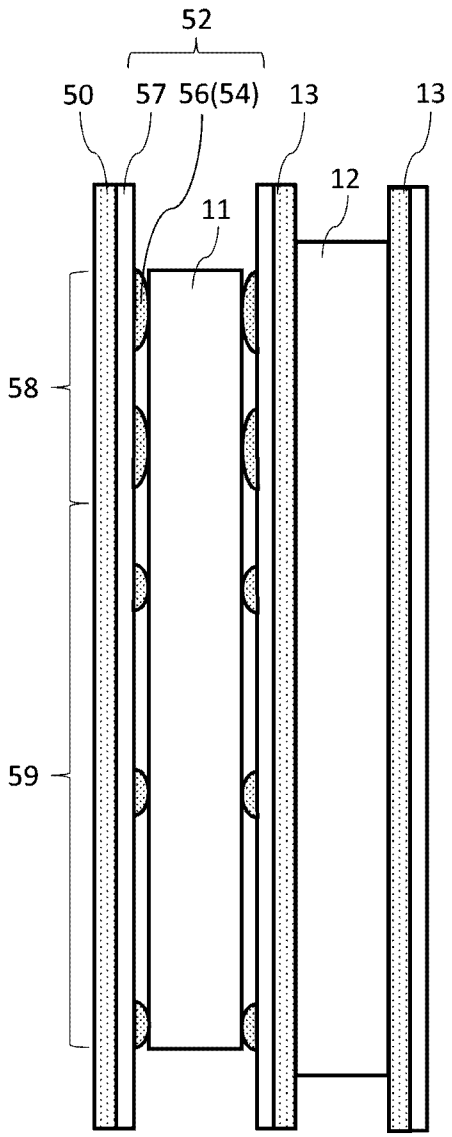
(54)名稱

圓筒形二次電池

(57)摘要

本揭示之一態樣的圓筒形二次電池中，正極表面配置有複數個露出有正極集電體之正極露出部；正極露出部僅與正極之寬度方向兩端部中之一端部相接；分隔件具有基材層與填料層，該填料層係配置於基材層之與正極相對向之表面；填料層包含樹脂粒子，且具有由樹脂粒子形成之凸部；將正極表面分成正極露出部配置區域與正極露出部非配置區域，前述正極露出部配置區域中配置有正極露出部，前述正極露出部非配置區域係在寬度方向上與正極露出部配置區域相鄰接，並且，將分隔件表面設成第 1 區域與第 2 區域，前述第 1 區域係與正極露出部配置區域相對向，前述第 2 區域係與正極露出部非配置區域相對向，此時，第 1 區域中之凸部之面積所佔面積比 S1 大於第 2 區域中之凸部之面積所佔面積比 S2。

指定代表圖：



【圖3】

符號簡單說明：

11:正極

12:負極

13:分隔件

50:基材層

52:填料層

54:樹脂粒子

56:凸部

57:無機粒子層

58:第 1 區域

59:第 2 區域

【發明摘要】

【中文發明名稱】

圓筒形二次電池

【中文】

本揭示之一態樣的圓筒形二次電池中，正極表面配置有複數個露出有正極集電體之正極露出部；正極露出部僅與正極之寬度方向兩端部中之一端部相接；分隔件具有基材層與填料層，該填料層係配置於基材層之與正極相對向之表面；填料層包含樹脂粒子，且具有由樹脂粒子形成之凸部；將正極表面分成正極露出部配置區域與正極露出部非配置區域，前述正極露出部配置區域中配置有正極露出部，前述正極露出部非配置區域係在寬度方向上與正極露出部配置區域相鄰接，並且，將分隔件表面設成第 1 區域與第 2 區域，前述第 1 區域係與正極露出部配置區域相對向，前述第 2 區域係與正極露出部非配置區域相對向，此時，第 1 區域中之凸部之面積所佔面積比 S1 大於第 2 區域中之凸部之面積所佔面積比 S2。

【指定代表圖】圖3

【代表圖之符號簡單說明】

11:正極
12:負極
13:分隔件
50:基材層
52:填料層
54:樹脂粒子
56:凸部
57:無機粒子層
58:第1區域
59:第2區域

【特徵化學式】

(無)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

圓筒形二次電池

【技術領域】

【0001】 本揭示涉及一種圓筒形二次電池。

【先前技術】

【0002】 圓筒形二次電池係一於圓筒形外殼罐中容置有正極及負極隔著分隔件捲繞而成之電極體的電池。正極及負極各自具有集電體與配置於集電體表面之合劑層，且合劑層中包含有可以可逆方式吸留放出Li離子之活性物質。電極表面形成露出有集電體之露出部，且露出部連接用以連接電極與電池端子之極耳(tab)。在專利文獻1中揭示有以下技術：為了抑制在極耳連接部之發熱及提升集電性，而於電極形成複數個露出部，且對各露出部連接極耳。關於專利文獻1中所揭示之電極，其係於整個寬度方向全長形成有露出部。

先前技術文獻

專利文獻

【0003】 專利文獻1：日本專利特開平10-261439號公報

【發明內容】

【0004】 然而，近年來，對於電池越來越要求高電容化。由高電容化之觀點來看，未形成有合劑層之露出部的面積宜小。本發明人等進行了以下操作：在正極中，不於整個寬度方向全長形成露出部，而係僅於連接極耳之部分附近形成露出部。本發明人等進一步反覆精闢研討發現，反覆充放電會使合劑層容易在正極之形成有露出部之側的端部發生剝離。專利文獻1中揭示之技術並未設想到僅於其中一端部形成露出部之情況，因此未針對充放電循環後之合劑層之剝離進行檢討，而尚有改良之餘地。

【0005】 本揭示目的在於提供一種已抑制住充放電循環後之合劑層剝離的圓筒形二次電池。

【0006】 本揭示之一態樣的圓筒形二次電池，其特徵在於：具備：電極體，其係正極及負極隔著分隔件捲繞而成者；非水電解質；及，圓筒形外殼罐，其係供容置電極體及非水電解質；正極具有正極集電體與配置於正極集電體表面之正極合劑層；正極表面配置有複數個露出有正極集電體之正極露出部；正極露出部僅與正極之寬度方向兩端部中之一端部相接；分隔件具有基材層與填料層，該填料層係配置於基材層之與正極相對向之表面；填料層包含樹脂粒子，且具有由樹脂粒子形成之凸部；將正極表面分成正極露出部配置區域與正極露出部非配置區域，前述正極露出部配置區域中配置有正極露出部，前述正極露出部非配置區域係在寬度方向上與正極露出部配置區域相鄰接，並且，將分隔件表面設成第1區域與第2區域，前述第1區域係與正極露出部配置區域相對向，前述第2區域係與正極露出部非配置區域相對向，此時，第1區域中之凸部之面積所佔面積比S1大於第2區域中之凸部之面積所佔面積比S2。

【0007】 根據本揭示之圓筒形二次電池，可抑制充放電循環後之合劑層剝離。藉此，提升圓筒形二次電池之安全性。

【圖式簡單說明】

【0008】 圖1係實施形態之一例的圓筒形二次電池的縱向剖面圖。

圖2係將構成圖1之圓筒形二次電池所具備的電極體之正極及負極以展開狀態展示的正視圖。

圖3係用以說明構成圖2所示之電極體之正極、負極及分隔件之配置的剖面圖。

【實施方式】

【0009】 在圓筒形二次電池中，為了提升在正極中之集電性，有時會設置

複數個正極極耳。此時，由高電容化之觀點來看，用以連接正極極耳之正極露出部之面積宜儘可能地小。因此，考慮不於正極之整個寬度方向全長形成正極露出部，而係僅於連接正極極耳之部分附近形成正極露出部。然而，已清楚得知：在使用具有上述態樣之正極時，充放電循環容易使合劑層在正極之形成有露出部之側的端部發生剝離。吾等認為這是因為電極體因充放電而膨脹收縮時，正極之形成有露出部之側的端部比相反側的端部更容易往長邊方向移動。本發明人等反覆精闢研討後發現，將第1區域中之與正極之接觸面積設得比第2區域中之與正極之接觸面積更大，藉此可抑制合劑層剝離，其中前述第1區域係與正極露出部所存在之正極露出部配置區域相對向之區域，前述第2區域係與正極露出部不存在之正極露出部非配置區域相對向之區域。吾等認為這係因為在正極之寬度方向兩端充放電時之伸長率差值變小所致。

【0010】 以下，一邊參照圖1~圖3，一邊詳細說明本揭示之圓筒形二次電池之實施形態的一例。以下說明中，具體之形狀、材料、數值、方向等係為了容易理解本發明之例示，可配合圓筒形二次電池之規格作適當變更。又，以下說明中，自最初開始便設想當包含複數個實施形態、變形例時，將其等特徵部分適當組合來使用。又，在本說明書中，在使用了「大致」這種語句時，係以與「大約」這種語句相同含義作使用，若實質上相同便滿足「大致~」這種要件。

【0011】 圖1係實施形態之一例的圓筒形二次電池10(以下稱為二次電池10)的縱向剖面圖。圖1所示二次電池10中，外殼罐15中容置有電極體14及非水電解質(未圖示)。此外，以下為了方便說明，係將封口體16側設為「上」，且將外殼罐15之底部側設為「下」來說明。

【0012】 電極體14具有正極11及負極12隔著分隔件13捲繞而成之捲繞型結構。正極11、負極12及分隔件13皆為帶狀長條體，其等係捲繞成漩渦狀而在電極體14之直徑方向上交替積層。分隔件13係以比正極11及負極12大一圈之尺寸

形成，且以包夾正極11之方式配置2片。

【0013】非水電解質之非水溶劑(有機溶劑)可使用碳酸酯類、內酯類、醚類、酮類、酯類等，該等溶劑可混合2種以上來使用。混合2種以上溶劑來使用時，宜使用含環狀碳酸酯與鏈狀碳酸酯之混合溶劑。例如，環狀碳酸酯可使用碳酸伸乙酯(EC)、碳酸伸丙酯(PC)、碳酸伸丁酯(BC)等，鏈狀碳酸酯可使用碳酸二甲酯(DMC)、碳酸乙基甲酯(EMC)及碳酸二乙酯(DEC)等。非水電解質之電解質鹽可使用$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiCF_3SO_3$等及該等之混合物。電解質鹽對非水溶劑之溶解量可設為例如0.5mol/L以上且2.0mol/L以下。

【0014】藉由封口體16將外殼罐15之上端開口封口，二次電池10的內部便會被密閉。於電極體14之上下分別設置絕緣板17、18。正極極耳19係通過絕緣板17之貫穿孔而往上下延伸，且連接封口體16之底板即過濾器22與電極體14中所包含之正極11。藉此，正極11與封口體16會連接，從而在二次電池10中，封口體16之與過濾器22電連接的頂板即帽蓋26成為正極端子。正極極耳19例如為鋁極耳。另一方面，負極極耳20係通過絕緣板18之貫通孔而往外殼罐15之底部側延伸，且熔接於外殼罐15之底部內面。藉此，負極12與外殼罐15會連接，從而在二次電池10中，外殼罐15成為負極端子。負極極耳20例如為鎳極耳。

【0015】圖1所示之例中，3支正極極耳19係從電極體14導出，但正極極耳19從電極體14導出之支數無特別限定。藉由使用複數個正極極耳19，能提升正極11之集電性，因此可提升二次電池10之輸出特性。正極極耳19之支數愈多，正極11之集電性便愈提升，但二次電池10之成本會增加，因此由兼顧上述效果與成本之觀點來看，正極極耳19之支數宜為3支以上且10支以下，較宜為3支以上且8支以下。此外，從電極體14導出之3支以上正極極耳19可直接連接於封口體16，亦可隔著已知之集電構件而連接於封口體16。例如，如圖1所示，負極極耳20係從負極12之捲繞內端部附近導出，而連接於外殼罐15。負極極耳20之

配置位置不限於圖1所示之例，可將負極極耳20僅設置於負極12之捲繞外端部附近，亦可設置於負極12之捲繞內端部附近及捲繞外端部附近這兩處。又，於負極12之捲繞外端部形成負極露出部44，使該負極露出部44接觸外殼罐15之內周面，藉此亦可不使用負極極耳20而使負極12之捲繞外端部附近電連接外殼罐15。

【0016】 外殼罐15係軸方向一側呈開口狀態之有底圓筒狀金屬製容器。外殼罐15與封口體16之間設有墊片27，確保住二次電池10內部之密閉性。外殼罐15具有例如凹溝部21，該凹溝部21係從外側擠壓側面部而形成，且用以支撐封口體16。凹溝部21宜沿著外殼罐15之圓周方向形成環狀，且以其上表面支撐封口體16。

【0017】 封口體16具有從電極體14側起依序積層之過濾器22、下閥體23、絕緣構件24、上閥體25以及帽蓋26。構成封口體16的各構件具有例如圓板狀或環狀，且除了絕緣構件24外之各構件係彼此電連接。下閥體23與上閥體25係在各自之中央部互相連接，且在各自之周緣部之間存在有絕緣構件24。當電池因異常發熱而使內壓上升時，例如下閥體23會斷裂，藉此使上閥體25往帽蓋26側膨脹而遠離下閥體23，從而切斷兩者之電連接。當內壓進一步上升時，上閥體25會斷裂，氣體便會從帽蓋26之開口部26a排出。

【0018】 接著，一邊參照圖2，一邊說明正極11與負極12。圖2係將構成圖1之二次電池10所具備的電極體14之正極11及負極12以展開狀態展示的正視圖。如圖2所示，一般而言為了防止鋰析出，負極12係以比正極11大一圈之尺寸形成。亦即，負極12在長邊方向及寬度方向上形成得比正極11更長。

【0019】 正極11具有正極集電體30與配置於正極集電體30表面之正極合劑層32。又，正極11表面配置有複數個露出有正極集電體30之正極露出部34，且正極露出部34僅與正極11之寬度方向兩端部中之一端部11a相接。亦即，正極

露出部34未延伸至正極11之寬度方向另一端部11b。藉此，正極露出部34彼此之間會存在正極合劑層32，因此正極合劑層32之面積會變大，而提升二次電池10之電池電容。又，由於於正極露出部34各自連接正極極耳19當中之1支，因此能提升正極11之集電性，而提升二次電池10之輸出特性。

【0020】 對於正極集電體30，可使用鋁等在正極之電位範圍內穩定之金屬的箔片、於表層配置有該金屬之膜等。正極集電體30之厚度例如為10μm以上且30μm以下。

【0021】 正極合劑層32宜形成於正極集電體30兩面。正極合劑層32之厚度例如在正極集電體30之單側為10μm以上且150μm以下。正極合劑層32包含例如正極活性物質、導電劑及黏合劑。正極可藉由例如以下方式來製作：於正極集電體30兩面塗佈包含正極活性物質、導電劑、黏合劑等之正極合劑漿料，並使塗膜乾燥後，使用滾筒等來軋延塗膜。

【0022】 正極合劑層中所含之正極活性物質可例示含有Co、Mn、Ni等過渡金屬元素之鋰過渡金屬複合氧化物。鋰過渡金屬複合氧化物例如為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係Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、B中之至少1種，$0<x\leqq1.2$，$0<y\leqq0.9$，$2.0\leqq z\leqq2.3$)。該等可單獨使用1種，亦可混合複數種來使用。

【0023】 在可謀求二次電池10之高電容化這點上，正極活性物質宜包含鋰鎳複合氧化物。鋰鎳複合氧化物可例示Li_xNiO_2、$Li_xCo_yNi_{1-y}O_2$、$Li_xNi_{1-y}M_yO_z$(M係Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、B中之至少1種，$0<x\leqq1.2$，$0<y\leqq0.9$，$2.0\leqq z\leqq2.3$)等。鋰鎳複合氧化物其Ni之含有率越高，便越高電容。

【0024】 正極合劑層中所含之導電劑可列舉例如碳黑(CB)、乙炔黑(AB)、

科琴碳黑、碳奈米管(CNT)、石墨烯、石墨等之碳系粒子等。該等可單獨使用，亦可組合2種以上來使用。

【0025】 正極合劑層中所含之黏合劑可列舉例如聚四氟乙烯(PTFE)、聚二氟亞乙烯(PVDF)等之氟系樹脂、聚丙烯腈(PAN)、聚醯亞胺系樹脂、丙烯酸系樹脂、聚烯烴系樹脂等。該等可單獨使用1種，亦可組合2種以上來使用。

【0026】 正極11表面可分為正極露出部配置區域38與正極露出部非配置區域39，前述正極露出部配置區域38中配置有正極露出部34，前述正極露出部非配置區域39係在寬度方向上與正極露出部配置區域38相鄰接。正極露出部配置區域38及正極露出部非配置區域39皆往長邊方向延伸。正極露出部配置區域38之寬度方向的長度與正極露出部非配置區域39之寬度方向的長度之比宜為1：1~1：10，較宜為1：2~1：8。正極露出部配置區域38存在厚度薄之正極露出部34，因此相較於正極露出部非配置區域39，正極露出部配置區域38承受電極體之直徑方向之壓力較小，而伴隨充放電之移動量較大，故正極合劑層32容易發生剝離。如後述，藉由在分隔件13之與正極11相對向之表面調整樹脂粒子54之配置，可縮小正極露出部配置區域38與正極露出部非配置區域39伴隨充放電之移動量之差值，而抑制正極合劑層32剝離。

【0027】 負極12具有負極集電體40與配置於負極集電體40表面之負極合劑層42。負極12例如於長邊方向之捲繞內端部具有露出有負極集電體40之負極露出部44，且於負極露出部44連接負極極耳20。

【0028】 對於負極集電體，可使用銅等在負極之電位範圍內穩定之金屬的箔片、於表層配置有該金屬之膜等。負極集電體之厚度例如為5μm以上且30μm以下。

【0029】 負極合劑層宜形成於負極集電體兩面。負極合劑層之厚度例如在負極集電體之單側為10μm以上且150μm以下。負極合劑層包含例如負極活性物

質及黏合劑。負極可藉由例如以下方式來製作：於負極集電體兩面塗佈包含負極活性物質、黏合劑等之負極合劑漿料，並使塗膜乾燥後，使用滾筒等來軋延塗膜。

【0030】 負極合劑層中所含之負極活性物質若為可以可逆方式吸留、放出鋰離子者便無特別限定，一般而言可使用石墨等之碳材料。石墨亦可為鱗片狀石墨、塊狀石墨、無定形石墨等之天然石墨、塊狀人造石墨、石墨化介相碳微粒等之人造石墨中任一者。

【0031】 負極活性物質亦可使用Si、Sn等之Li與合金化之金屬、含Si、Sn等之金屬化合物、鋰鈦複合氧化物等。例如，亦可將以SiO_x($0.5 \leqq x \leqq 1.6$)表示之含Si化合物、或於以$Li_{2y}SiO_{(2+y)}$($0<y<2$)表示之矽酸鋰相中分散有Si之微粒子的含Si化合物等與石墨併用。

【0032】 負極合劑層中所含之黏合劑可列舉例如苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)、腈基-丁二烯橡膠(NBR)、羧甲基纖維素(CMC)或其鹽、聚丙烯酸(PAA)或其鹽(PAA-Na、PAA-K等，又亦可為部分中和型的鹽)、聚乙烯醇(PVA)等。該等可單獨使用1種，亦可組合2種以上來使用。

【0033】 接著，一邊參照圖3，一邊說明分隔件13。分隔件13係將正極11及負極12相互隔離，以抑制正極11與負極12接觸而發生短路之情形。圖3係用以說明構成圖2所示之電極體14之正極11、負極12及分隔件13之配置的剖面圖。

【0034】 如圖3所示，分隔件13具有基材層50與填料層52，該填料層52係配置於基材層50之與正極11相對向之表面。在本實施形態中，僅於基材層50之單面配置有填料層52，填料層52係與正極11相對向，基材層50則係與負極12相對向。此外，分隔件13之態樣不限於圖3所示之例，亦可於基材層50兩面配置有填料層52。

【0035】 基材層50可使用例如具有離子穿透性及絕緣性之多孔質片材。多孔質片材之具體例可列舉微多孔薄膜、織布、不織布等。基材層50之材質無特別限定，可例示：聚乙烯、聚丙烯、聚乙烯與α烯烴之共聚物等之聚烯烴、丙烯酸樹脂、聚苯乙烯、聚酯、纖維素、聚醯亞胺、聚伸苯硫醚、聚醚醚酮、氟樹脂等。基材層50可為單層結構，亦可為複層結構。基材層50之厚度宜為3μm以上且20μm以下，較宜為5μm以上且15μm以下。

【0036】 填料層52包含樹脂粒子54、無機粒子及黏合劑。又，填料層52具有由樹脂粒子54形成之凸部56，凸部56係從填料層52中由無機粒子與黏合劑形成之無機粒子層57突出。

【0037】 無機粒子可列舉例如金屬氧化物粒子、金屬氮化物粒子、金屬氟化物粒子、金屬碳化物粒子等。金屬氧化物粒子可列舉例如氧化鋁、氧化鈦、氧化鎂、氧化鋯、氧化鎳、氧化矽、氧化錳等。金屬氮化物粒子可列舉例如氮化鈦、氮化硼、氮化鋁、氮化鎂、氮化矽等。金屬氟化物粒子可列舉例如氟化鋁、氟化鋰、氟化鈉、氟化鎂、氟化鈣、氟化鋇等。金屬碳化物粒子可列舉例如碳化矽、碳化硼、碳化鈦、碳化鎢等。又，無機粒子亦可為沸石($M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$，M為金屬元素，n為M之價數，$x \geq 2$，$y \geq 0$)等多孔質鋁矽酸鹽、滑石($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$)等層狀矽酸鹽、鈦酸鋇($BaTiO_3$)、鈦酸鍶($SrTiO_3$)等之礦物等。該等可單獨1種，亦可併用2種以上。黏合劑宜為高分子材料，可例示例如：聚二氟亞乙烯(PVDF)或聚四氟乙烯(PTFE)等之氟系樹脂、聚醯亞胺系樹脂、聚醯胺系樹脂、丙烯酸系樹脂、聚烯烴系樹脂、苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)、腈基-丁二烯橡膠(NBR)、羧甲基纖維素(CMC)或其鹽、聚丙烯(PAA)或其鹽、聚乙烯醇(PVA)等。該等可單獨使用，亦可組合2種以上來使用。

【0038】 樹脂粒子54之材質可列舉例如由丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯

酸乙酯、丙烯酸-2-乙基己酯這類乙烯性不飽和羧酸烷基酯構成之丙烯酸樹脂、由丙烯腈這類含氰基烯性不飽和單體構成之樹脂、由丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸這類乙烯性不飽和羧酸及其鹽構成之樹脂等。

【0039】 樹脂粒子54具有與正極11之接著性，且在二次電池10中，樹脂粒子54宜接著於正極。藉由樹脂粒子54接著於正極11，抑制正極11因充放電所致之移動、從而抑制正極合劑層32剝離之效果會變得更顯著。樹脂粒子54在例如保持有非水電解質時，會展現對正極11之接著性。

【0040】 將分隔件13表面設成第1區域58與第2區域59，前述第1區域58係與正極露出部配置區域38相對向，前述第2區域59係與正極露出部非配置區域39相對向，此時，第1區域58中之凸部56之面積所佔面積比S1大於第2區域59中之凸部56之面積所佔面積比S2。藉由設為S1>S2，在第1區域58與正極露出部配置區域38之間產生之摩擦力會變得比在第2區域59與正極露出部非配置區域39之間產生之摩擦力更大，因此可縮小正極露出部配置區域38與正極露出部非配置區域39伴隨充放電之移動量之差值，而抑制正極合劑層32剝離。

【0041】 S1宜為2%以上且20%以下，較宜為4%以上且16%以下。S2宜為0%以上且10%以下，較宜為0%以上且8%以下。

【0042】 S2除以S1之S2/S1滿足0≦S2/S1<1，宜滿足0≦S2/S1≦0.5，較宜滿足0≦S2/S1≦0.25。

【0043】 在製作分隔件13時，例如將第1區域58中所包含之樹脂粒子54的平均粒徑(D50)設得比第1區域58中所包含之樹脂粒子54的D50更大，藉此可達成S1>S2。又，在製作分隔件13時，例如將第1區域58與第2區域59中所包含之樹脂粒子54的平均粒徑(D50)設成大致相同，且將第1區域58中所包含之樹脂粒子54之個數設得比第2區域59中所包含之樹脂粒子54的個數更大，藉此可達成S1>S2。製作分隔件13時所使用之樹脂粒子之D50例如為1μm以上且10μm以

下。在本說明書中，平均粒徑(D50)意指在體積基準之粒度分布中，頻率累積從粒徑較小者起算達50%之粒徑，亦稱為中位徑。樹脂粒子之粒度分布係使用雷射繞射式粒度分布測定裝置(例如MicrotracBEL公司製，MT3000II)，使樹脂粒子分散於分散介質來測定。

【0044】 第1區域58中之凸部56的平均粒子面積宜大於第2區域59中之凸部56的平均粒子面積。第1區域58中之凸部56的平均粒子面積例如為500μm^{2}以上且2000μm^{2}以下，第2區域59中之凸部56的平均粒子面積例如為0μm^{2}以上且1500μm^{2}以下。在此，平均粒子面積係指使用從充放電循環後之二次電池10取出之分隔件13測定之每個樹脂粒子之面積。具體而言，係以掃描電子顯微鏡(例如，Hitachi High-Tech公司製之SU8220)觀察填料層52之表面，並在第1區域58及第2區域59各自之區域中將30個凸部56之面積平均，將平均所得之值作為平均粒子面積。

【0045】 實施例

以下，藉由實施例來進一步說明本揭示，但本揭示不受該等實施例所限。

【0046】 <實施例>

[正極之製作]

使用以$LiNi_{0.88}Co_{0.09}Al_{0.03}O_2$所示之含有鋁之鎳鈷酸鋰作為正極活性物質。將100質量份之正極活性物質、1質量份之乙炔黑(AB)及0.9質量份之聚二氟亞乙烯(PVDF)混合，並適量加入N-甲基-2-吡咯啶酮(NMP)，調製出正極合劑漿料。接著，將該正極合劑漿料塗佈於由厚度15μm之鋁箔構成之帶狀正極集電體兩面，形成8個正極露出部。如圖2所示之例，設成使正極露出部僅與正極之寬度方向之一端相接。將該塗膜乾燥後，進行軋延，切斷成預定之極板尺寸，製作出於正極集電體兩面形成有正極合劑層之正極。正極露出部配置區域之寬度方向的長度與正極露出部非配置區域之寬度方向的長度之比為1：5。之後，對3個正極露出

部各自熔接鋁製正極極耳。

【0047】 [負極之製作]

將95質量份之石墨、5質量份之Si氧化物(SiO)、1質量份之羧甲基纖維素鈉(CMC-Na)及1質量份之苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)混合，並加入適量的水，調製出負極合劑漿料。接著，將該負極合劑漿料塗佈於由厚度8μm之銅箔構成之帶狀負極集電體兩面並乾燥後，進行軋延，切斷成預定之極板尺寸，製作出於負極集電體兩面形成有負極合劑層之負極。於負極之捲繞內側端部設置不存在合劑層而露出有集電體表面之負極露出部，且將鎳製負極極耳熔接於負極露出部。

【0048】 [分隔件之製作]

以100：2：3之固體成分質量比混合作為平均粒徑(D50)為0.7μm之無機粒子的氧化鋁(α-Al_2O_3)粒子、作為D50為4μm之樹脂粒子的丙烯酸樹脂粒子及丙烯酸酯系黏結劑乳液後，加入適量的水使固體成分濃度達10質量%，調製出第1分散液。又，除了將丙烯酸樹脂粒子之添加量從2質量份變更成1質量份外，以與第1分散液相同方式進行，調製出第2分散液。

【0049】 使用厚度12μm之聚乙烯製多孔質基材作為基材層。對於作為基材層之多孔質基材表面，於與正極露出部配置區域相對向之第1區域塗佈第1分散液，且於與正極露出部非配置區域相對向之第2區域塗佈第2分散液。之後，在50℃之烘箱中加熱4小時使塗膜乾燥而形成填料層，該填料層中丙烯酸樹脂粒子係從由黏合劑形成之厚度3μm的無機粒子層表面突出。

【0050】 [非水電解質之調製]

於以3:7之體積比混合碳酸伸乙酯(EC)與碳酸二甲酯(DMC)而成之混合溶劑100質量份中，添加5質量份的碳酸伸乙烯酯(VC)，並以1.5莫耳/公升之濃度溶解六氟磷酸鋰($LiPF_6$)，藉此調製出非水電解質。

【0051】 [二次電池之製作]

將正極及負極隔著分隔件捲繞成漩渦狀而製作出捲繞型電極體。此時，使分隔件之填料層與正極相對向。於電極體之上下分別配置絕緣板，並將電極體容置於外殼罐內。分別將負極極耳熔接於有底圓筒狀外殼罐之底部，且將正極極耳熔接於封口體。於外殼罐內注入非水電解質後，藉由封口體隔著墊片密封外殼罐之開口部，製作出圓筒形二次電池。

【0052】 [充放電循環試驗]

將二次電池以0.3It之定電流充電至電池電壓達4.2V後，以4.2V之定電壓充電至電流達0.02It。之後，以0.5It之定電流放電至電池電壓達2.5V為止。將該充放電循環於各循環之間插入20分鐘之中止時間，並進行200個循環。

【0053】 [間隙量之測定]

針對充放電循環試驗後之二次電池，使用X射線CT裝置(島津製作所製，SMX-225CT FPD HR)，在電極體之直徑方向上進行剖面觀察。在正極之寬度方向一端側(配置有正極露出部之側)，在電極體之直徑方向上測定於正極與負極之間產生之間隙的長度，並將測定出之最大值作為間隙量。

【0054】 [合劑層之剝離之評估]

針對充放電循環試驗後之二次電池，使用X射線CT裝置，在電極體之直徑方向上進行剖面觀察，確認合劑層在電極體之捲繞中心附近有無剝離。

【0055】 <實施例2>

製作分隔件時，將第1分散液中之丙烯酸樹脂粒子的添加量從2質量份變更成1質量份、將第2分散液中之丙烯酸樹脂粒子的添加量從1質量份變更成0.5質量份，除此之外以與實施例1相同方式進行來製作二次電池，並進行評估。

【0056】 <實施例3>

製作分隔件時，將第1分散液中之丙烯酸樹脂粒子的添加量從2質量份變更成1質量份、將第2分散液中之丙烯酸樹脂粒子的添加量從1質量份變更成0.25質

量份，除此之外以與實施例1相同方式進行來製作二次電池，並進行評估。

【0057】 <實施例4>

製作分隔件時，除了將第2分散液中之丙烯酸樹脂粒子的添加量從1質量份變更成0.5質量份外，以與實施例1相同方式進行來製作二次電池，並進行評估。

【0058】 <實施例5>

製作分隔件時，除了未於第2分散液中添加丙烯酸樹脂粒子外，以與實施例1相同方式進行來製作二次電池，並進行評估。

【0059】 <比較例1>

製作分隔件時，除了未於第1分散液及第2分散液中添加丙烯酸樹脂粒子外，以與實施例1相同方式進行來製作二次電池，並進行評估。

【0060】 <比較例2>

製作分隔件時，將第1分散液中之丙烯酸樹脂粒子的添加量從2質量份變更成0.5質量份、將第2分散液中之丙烯酸樹脂粒子的添加量從1質量份變更成0.5質量份，除此之外以與實施例1相同方式進行來製作二次電池，並進行評估。

【0061】 <比較例3>

製作分隔件時，除了將第1分散液中之丙烯酸樹脂粒子的添加量從2質量份變更成1質量份外，以與實施例1相同方式進行來製作二次電池，並進行評估。

【0062】 將實施例及比較例之二次電池之評估結果列示於表1。間隙量係以4個階段來評估：小於10μm、10μm以上且20μm以下、20μm以上且30μm以下、大於30μm。又，於表1列示：使用從充放電循環試驗後之圓筒形二次電池取出之分隔件測定出之第1區域中所含之樹脂粒子的平均粒子面積、及第2區域中所含之樹脂粒子的平均粒子面積。

【0063】 [表1]

比較例	S1	S2	S2/S1	第3層厚度（μm）	第3層是否具有孔洞	第2層厚度（μm）	第2層的孔洞平均孔徑（μm）
比較例1	18%	8%	0.5	20~30	是	300	650
比較例2	8%	4%	0.5	20~30	是	650	500
比較例3	8%	2%	0.25	10~20	是	650	300
比較例4	18%	4%	0.25	<10	是	300	500
比較例5	18%	3%	0	<10	是	300	0
比較例1R	3%	3%	1	>30	否	0	0
比較例2R	4%	4%	1	>30	否	300	500
比較例3R	8%	3%	1	>30	否	650	650

[0064] 在實施例1~5之二次電池中，未確認到正極合劑層剝離。另一方

面，在比較例1~3之二次電池中，確認了正極合劑層從正極集電體剝離之部位。藉此可知，藉由分隔件之第1區域中之凸部之面積所佔面積比S1大於分隔件之第2區域中之凸部之面積所佔面積比S2，可抑制充放電循環後之合劑層剝離。

【0065】藉由以下實施形態來進一步說明本揭示。

構成：1

一種圓筒形二次電池，具備：電極體，其係正極及負極隔著分隔件捲繞而成者；非水電解質；及，圓筒形外殼罐，其係供容置前述電極體及前述非水電解質；

前述正極具有正極集電體與配置於前述正極集電體表面之正極合劑層；

前述正極表面配置有複數個露出有前述正極集電體之正極露出部；

前述正極露出部僅與前述正極之寬度方向兩端部中之一端部相接；

前述分隔件具有基材層與填料層，該填料層係配置於前述基材層之與正極相對向之表面；

前述填料層包含樹脂粒子，且具有由前述樹脂粒子形成之凸部；

將前述正極表面分成正極露出部配置區域與正極露出部非配置區域，前述正極露出部配置區域中配置有前述正極露出部，前述正極露出部非配置區域係在寬度方向上與前述正極露出部配置區域相鄰接，並且，將前述分隔件表面設成第1區域與第2區域，前述第1區域係與前述正極露出部配置區域相對向，前述第2區域係與前述正極露出部非配置區域相對向，

此時，前述第1區域中之前述凸部之面積所佔面積比S1大於前述第2區域中之前述凸部之面積所佔面積比S2。

構成：2

如構成1之圓筒形二次電池，其中前述S1為2%以上且20%以下，前述S2為0%以上且10%以下。

構成：3

如構成1或2之圓筒形二次電池，其中前述第1區域中之前述凸部之平均粒子面積大於前述第2區域中之前述凸部之平均粒子面積。

構成：4

如構成1至3中任一項之圓筒形二次電池，其中前述第1區域中之前述凸部之平均粒子面積為500μm^{2}以上且2000μm^{2}以下，前述第2區域中之前述凸部之平均粒子面積為0μm^{2}以上且1500μm^{2}以下。

【符號說明】

【0066】

10:(圓筒形)二次電池

11:正極

11a:一端部

11b:另一端部

12:負極

13:分隔件

14:電極體

15:外殼罐

16:封口體

17,18:絕緣板

19:正極極耳

20:負極極耳

21:凹溝部

22:過濾器

23:下閥體

24:絕緣構件

25:上閥體

26:帽蓋

26a:開口部

27:墊片

30:正極集電體

32:正極合劑層

34:正極露出部

38:正極露出部配置區域

39:正極露出部非配置區域

40:負極集電體

42:負極合劑層

44:負極露出部

50:基材層

52:填料層

54:樹脂粒子

56:凸部

57:無機粒子層

58:第1區域

59:第2區域

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種圓筒形二次電池，具備：電極體，其係正極及負極隔著分隔件捲繞而成者；非水電解質；及，圓筒形外殼罐，其係供容置前述電極體及前述非水電解質；

前述正極具有正極集電體與配置於前述正極集電體表面之正極合劑層；

前述正極表面配置有複數個露出有前述正極集電體之正極露出部；

前述正極露出部僅與前述正極之寬度方向兩端部中之一端部相接；

前述分隔件具有基材層與填料層，該填料層係配置於前述基材層之與前述正極相對向之表面；

前述填料層包含樹脂粒子，且具有由前述樹脂粒子形成之凸部；

將前述正極表面分成正極露出部配置區域與正極露出部非配置區域，前述正極露出部配置區域中配置有前述正極露出部，前述正極露出部非配置區域係在寬度方向上與前述正極露出部配置區域相鄰接，並且，將前述分隔件表面設成第1區域與第2區域，前述第1區域係與前述正極露出部配置區域相對向，前述第2區域係與前述正極露出部非配置區域相對向，

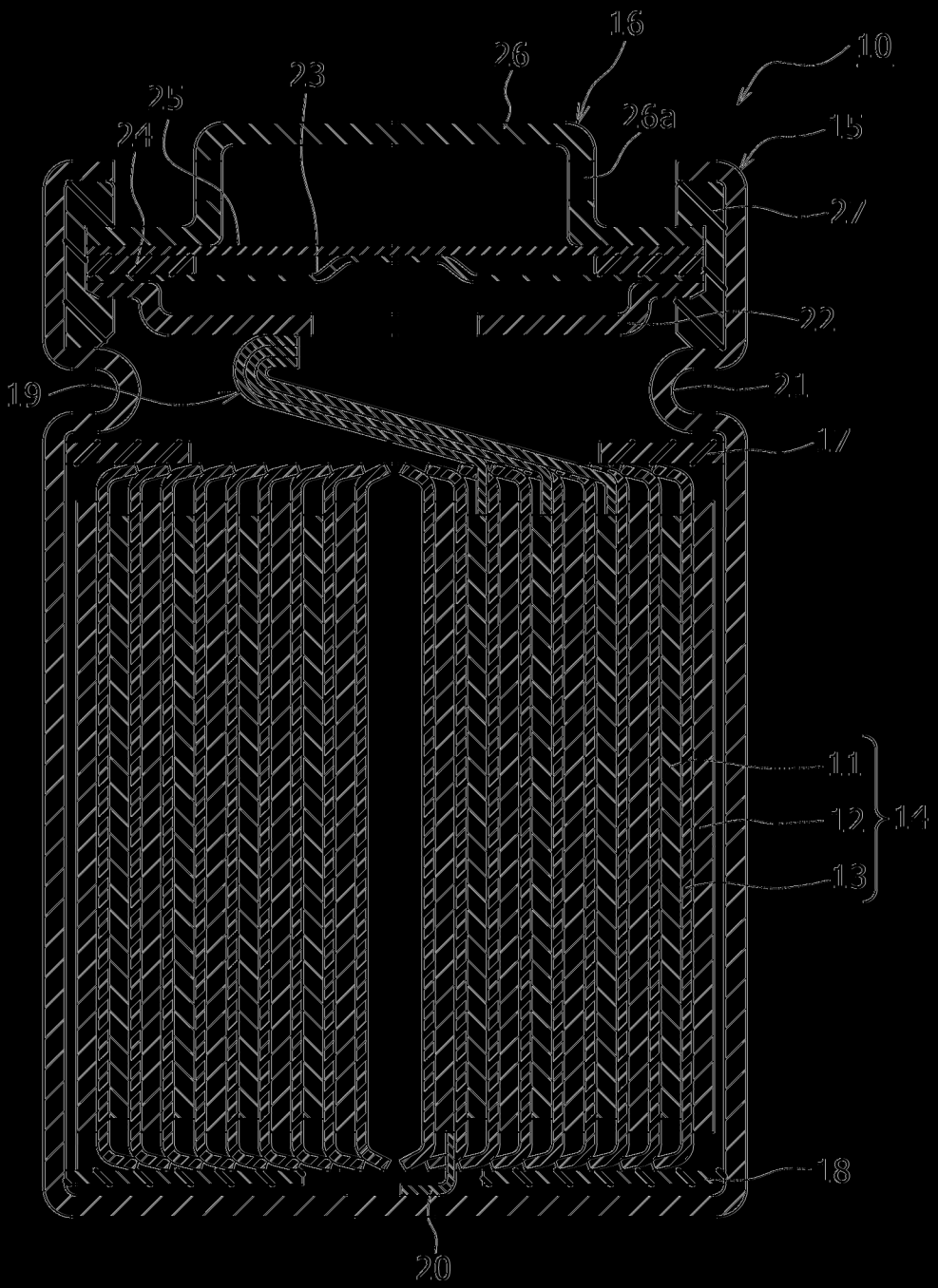
此時，前述第1區域中之前述凸部之面積所佔面積比S1大於前述第2區域中之前述凸部之面積所佔面積比S2。

【請求項2】 如請求項1之圓筒形二次電池，其中前述S1為2%以上且20%以下，前述S2為0%以上且10%以下。

【請求項3】 如請求項1之圓筒形二次電池，其中前述第1區域中之前述凸部之平均粒子面積大於前述第2區域中之前述凸部之平均粒子面積。

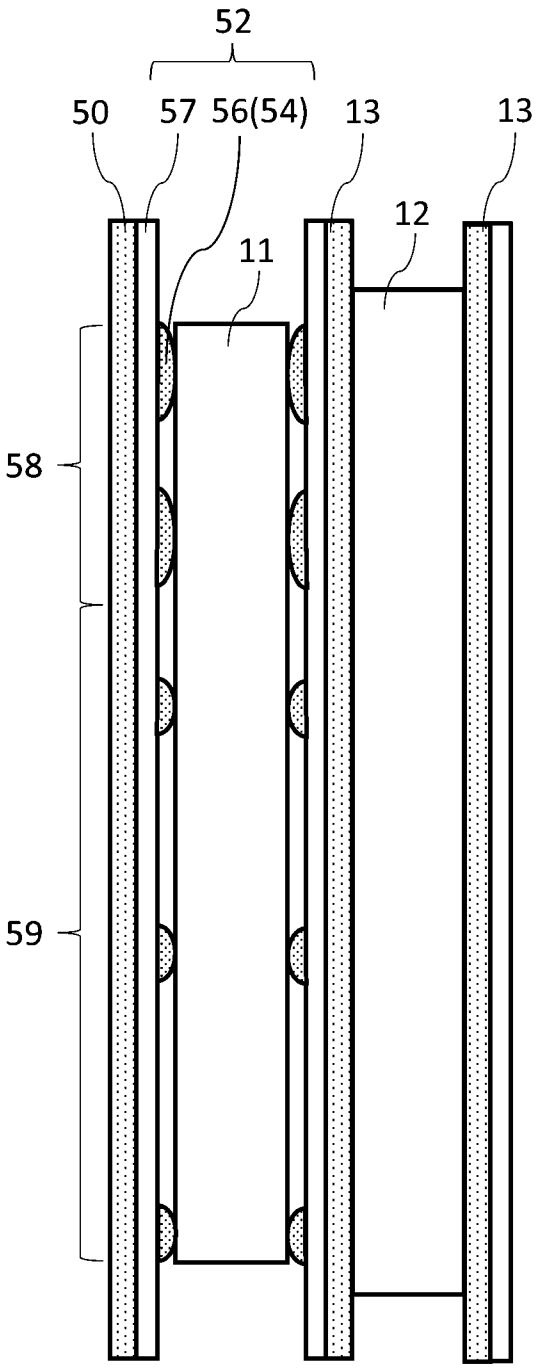
【請求項4】 如請求項1之圓筒形二次電池，其中前述第1區域中之前述凸部之平均粒子面積為500μm^{2}以上且2000μm^{2}以下，前述第2區域中之前述凸部之平均粒子面積為0μm^{2}以上且1500μm^{2}以下。

【發明圖式】



【圖1】

圖2



【圖3】