



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112236895 B

(45) 授权公告日 2024.08.13

(21) 申请号 201980038143.2

(22) 申请日 2019.06.17

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 112236895 A

(43) 申请公布日 2021.01.15

(30) 优先权数据  
2018-117058 2018.06.20 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2020.12.07

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2019/023825 2019.06.17

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02019/244817 JA 2019.12.26

(73) 专利权人 松下新能源株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 见泽笃 小林径 中尾隆希

(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 10/0587 (2010.01)  
H01M 50/538 (2021.01)

(56) 对比文件  
CN 106030890 A, 2016.10.12

审查员 丁洪阁

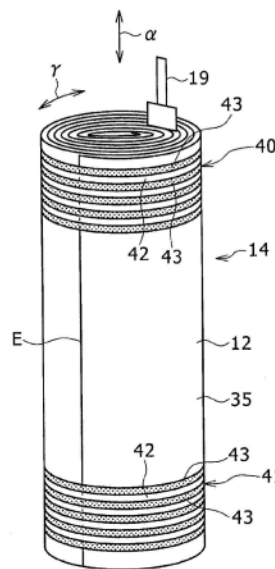
权利要求书1页 说明书9页 附图6页

(54) 发明名称

非水电解质二次电池

(57) 摘要

本发明的一个方案涉及的非水电解质二次电池包含具有正极板和负极板 (12) 的卷绕型的电极组 (14)、以及在电极组的最外周面贴合的胶带 (40、41)。负极板的集电体在电极组的最外周面的卷绕方向的至少一部分露出,集电体与壳主体接触。胶带具有基材层、和在基材层的卷内表面沿卷绕方向连续地配置的粘接剂层。在将胶带 (40、41) 的从卷内表面观察的区域划分成由基材层构成的第1区域 (42)、和由基材层及粘接剂层构成的第2区域 (43) 时,在胶带的卷绕方向的至少一部分范围内第1区域 (42) 介于第2区域 (43) 之间。



1. 一种非水电解质二次电池,其具备:

壳主体,所述壳主体为具有开口部的有底筒状;

卷绕型的电极组,所述卷绕型的电极组容纳于所述壳主体中,且为正极板与负极板隔着间隔件卷绕而成;和

至少2片胶带,所述胶带按照在所述电极组的最外周面固定所述电极组的卷绕结束端的方式,贴合在所述电极组的最外周面,

所述负极板的集电体在所述电极组的最外周面的卷绕方向的至少一部分露出,所述集电体与所述壳主体接触,

所述胶带包含基材层、和在所述基材层的卷内表面沿卷绕方向连续地配置的粘接剂层,

所述至少2片胶带包含第1胶带和第2胶带,

所述第1胶带和第2胶带在所述电极组的卷绕轴方向的两端部分别贴合,

在将所述胶带的从卷内表面观察的区域划分成由所述基材层构成的第1区域、和由所述基材层及所述粘接剂层构成的第2区域时,在所述胶带的所述卷绕方向的至少一部分范围内,所述第1区域介于所述第2区域之间,所述第1胶带和第2胶带各自具有多个第1区域和多个第2区域。

2. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池,其中,  
所述第1区域和所述第2区域以条纹状配置。

3. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池,其中,  
所述第2区域以格子状配置。

## 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] 目前,已知具备正极板与负极板隔着间隔件卷绕的电极组、和容纳电极组及电解液的电池壳的非水电解质二次电池。该二次电池中,在电极组的最外周面贴合胶带来固定电极组(参照专利文献1、2)。另外,已知在非水电解质二次电池中,通过使负极板的集电体在电极组的最外周面露出,并且使该集电体接触电池壳,从而电池的放热性提高,外部短路时的电池的发热受到抑制(参照专利文献3)。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开平9-161814号公报

[0006] 专利文献2:日本特开2009-199974号公报

[0007] 专利文献3:国际公开第2009/144919号

### 发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 可是,伴随非水电解质二次电池的充放电循环而电极组发生膨胀,来自电池壳的压力作用在电极组上。此时,有时发生构成电极组的极板弯曲的极板变形。并且,若发生大的极板变形,则有时导致内部短路。在非水电解质二次电池中,充分抑制可能成为内部短路的原因之一极板变形是重要的课题。

[0010] 本发明的目的在于,在非水电解质二次电池中,利用电极组的最外周面的负极板的集电体与壳主体接触并且在电极组的最外周面贴合胶带的构成,能够提高长期的可靠性,并且抑制可能成为内部短路的原因之一极板变形。

[0011] 用于解决问题的手段

[0012] 本发明涉及的非水电解质二次电池具备:具有开口部的有底筒状的壳主体、容纳于壳主体中且正极板与负极板隔着间隔件卷绕而成的卷绕型的电极组、和按照在电极组的最外周面固定电极组的卷绕结束端的方式在电极组的最外周面贴合的至少1片胶带,负极板的集电体在电极组的最外周面的卷绕方向的至少一部分露出,集电体与壳主体接触,胶带包含基材层、和在基材层的卷内表面沿卷绕方向连续配置的粘接剂层,在将胶带的从卷内表面观察的区域划分成由基材层构成的第1区域、和由基材层及粘接剂层构成的第2区域时,在胶带的卷绕方向的至少一部分范围第1区域介于第2区域之间。

[0013] 发明效果

[0014] 根据本发明涉及的非水电解质二次电池,利用电极组的最外周面的负极板的集电体与壳主体接触并且在电极组的最外周面贴合胶带的构成,能够防止在电极组因充放电而膨胀时电极组经由胶带而从电池壳受到的压力变得过大。由此,即使电极组膨胀时从外侧

的电池壳受到压力,也能抑制应力集中在电极组的一部分,因而能够抑制在电极组中可能成为内部短路的原因之一极板变形。另外,由于沿电极组的卷绕方向连续地配置有第2区域,因此与沿卷绕方向断续地配置第2区域的情况相比,能够抑制电解质进入粘接层。因此,容易长期保持胶带的粘接功能,由此能够提高长期的可靠性。

### 附图说明

- [0015] 图1是实施方式的一例的非水电解质二次电池的截面图。
- [0016] 图2是构成实施方式的一例的非水电解质二次电池的电极组的立体图。
- [0017] 图3是在实施方式的一例中,从卷外侧观察电极组的图。
- [0018] 图4A是电极组的最外周的负极集电体和胶带的图3的A-A截面图。
- [0019] 图4B是从卷内表面观察图4A所示的胶带的图。
- [0020] 图5是在实施方式的一例中,电极组的卷外侧部分的垂直于卷绕轴方向的截面图。
- [0021] 图6是在比较例1的在非水电解质二次电池中,对应于图2的图。
- [0022] 图7是在比较例2的在非水电解质二次电池中,对应于图2的图。
- [0023] 图8是表示为了评价用于确认电极组中的极板变形的实验结果而使用的2个极板变形水平A、B的、电极组的垂直于卷绕轴方向的截面图。
- [0024] 图9是在实施方式的另一例的非水电解质二次电池中,从卷外侧观察电极组的图。

### 具体实施方式

[0025] 以下,参照附图对本发明涉及的实施方式进行详细说明。以下的说明中,具体的形状、材料、数值、方向等是为了容易理解本发明的例示,可以根据非水电解质二次电池的规格来适当变更。另外,以下“大致”这一术语以例如除了完全相同的情况以外,还包括视为实质上相同的情况的意思使用。而且,在以下包括多个实施方式、变形例的情况下,适当组合使用它们的特征部分是最初已设想的。

[0026] 图1是实施方式的非水电解质二次电池10的截面图。图2是构成非水电解质二次电池10的电极组14的立体图。图3是从卷外侧(外周面侧)观察电极组14的图。图4A是电极组14的最外周的负极集电体和胶带的图3的A-A截面图。图4B是从卷内表面观察图4A所示的胶带的图。图5是电极组14的卷外侧部分(外周面侧部分)的垂直于卷绕轴方向的截面图。如图1至图5例示,非水电解质二次电池10具备卷绕型的电极组14、在电极组14的最外周面贴合的第1胶带40和第2胶带41(图2~图5)、非水电解质(未图示)、壳主体15及封口体16。卷绕型的电极组14具有正极板11、负极板12和间隔件13,正极板11与负极板12隔着间隔件13卷绕成旋涡状。以下,有时将电极组14的卷绕轴方向一侧称为“上”,将卷绕轴方向另一侧称为“下”。非水电解质包含非水溶剂和溶于非水溶剂的电解质盐。非水电解质不限于液体电解质,可以是使用了凝胶状聚合物等的固体电解质。

[0027] 正极板11具有带状的正极集电体、和接合于正极集电体的正极引线19(图1、图2)。正极引线19是用于将正极集电体与正极端子电连接的导电部件,在电极组14之中,从正极集电体的上端向卷绕轴方向 $\alpha$ 的一侧(上方)延伸出来。正极引线19设于例如电极组14的径向 $\beta$ 的大致中央部。正极引线19为带状的导电部件。正极引线的构成材料没有特别限定。正极引线19优选由以铝为主成分的金属构成。此外,正极板11在正极集电体的卷内表面(径向

内侧面)和卷外表面(径向外侧面)分别形成有正极活性物质层。

[0028] 负极板12具有带状的负极集电体35(图4A、图5)、和在负极集电体35的卷内表面(径向内侧面)和卷外表面(径向外侧面)分别形成的负极活性物质层。负极板12中,在电极组14的最外周面,负极集电体35与成为负极端子的后述的壳主体15的筒部的内侧面接触,与壳主体15电连接。为此,负极集电体35在电极组14的最外周面的整个周向上露出,负极集电体35与壳主体15接触。

[0029] 需要说明的是,还可以在使在电极组14的最外周面露出的负极集电体接触壳主体15的筒部的内侧面的状态下,将负极引线(未图示)连接于负极集电体。该情况下,使该负极引线中延伸到比负极集电体更下侧的部分与壳主体15的底板电连接。负极引线为带状的导电部件。负极引线的构成材料没有特别限定。负极引线优选由以镍或铜为主成分的金属构成,或者由包含镍和铜二者的金属构成。根据如上所述使负极集电体35接触壳主体15的筒部的构成,与使负极集电体不接触壳主体的筒部而将负极引线与壳主体15的底板电连接的构成的情况相比,容易确保良好的集电性。

[0030] 电极组14如上所述,具有正极板11与负极板12隔着间隔件13以旋涡状卷绕而成的卷绕结构。正极板11、负极板12、和间隔件13均以带状形成,在卷芯部的周围以旋涡状卷绕,从而成为沿电极组14的径向 $\beta$ 交替层叠的状态。在卷芯部形成有空间28,沿着空间28的纵长方向的中心轴是作为卷绕轴的卷芯轴29。电极组14中,各极板的纵长方向成为卷绕方向 $\gamma$ (图2、图5),各极板的宽度方向成为卷绕轴方向 $\alpha$ (图1、图2)。

[0031] 如图2、图3、图5所示,第1胶带40和第2胶带41是按照在电极组14的最外周面固定电极组14的卷绕结束端E的方式,在电极组14的最外周面贴合的止卷胶带。第1胶带40在电极组14的卷绕轴方向 $\alpha$ 的第1端部(图2、图3的上端部)贴合。第2胶带41在电极组14的卷绕轴方向 $\alpha$ 的第2端部(图2、图3的下端部)贴合。各胶带40、41按照沿卷绕方向 $\gamma$ 跨越电极组14的卷绕结束端E(图3)的方式在电极组14的最外周面贴合。本实施方式中,负极集电体35的卷绕结束端成为电极组14的卷绕结束端E。但是,在不阻碍电极组14的最外周面的负极集电体35与壳主体15的接触的范围,还可以将从极板12的卷绕结束端的卷内侧沿卷绕方向 $\gamma$ 引出的间隔件13的卷绕结束端作为电极组14的卷绕结束端E。

[0032] 各胶带40、41按照由基材层构成的第1区域42与由基材层及粘接剂层构成的第2区域43沿着卷绕轴方向 $\alpha$ 交替地排列的方式以条纹状配置。图2的胶带40、41中,通过未涂敷部表示第1区域42,通过沙地部表示第2区域43。在胶带40、41的卷绕方向 $\gamma$ (图2)的全部范围内,第1区域42介于第2区域43之间。第2区域43沿卷绕方向 $\gamma$ 连续地形成,且第1区域42介于第2区域43之间,由此能够提高长期的可靠性,并且能够抑制在电极组14中可能成为内部短路的原因之一极板变形。第1胶带40和第2胶带41在后面具体说明。

[0033] 图1所示的例子中,由壳主体15和封口体16构成容纳电极组14和非水电解质的金属制的电池壳。在电极组14的上下分别设有绝缘板17、18。正极引线19穿过上侧的绝缘板17的贯通孔向封口体16侧延伸,焊接于封口体16的底板即过滤件22的下表面。非水电解质二次电池10中,与过滤件22电连接的封口体16的顶板即帽26成为正极端子。

[0034] 壳主体15为具有开口部的有底筒状、例如有底圆筒形状的金属制容器。在壳主体15与封口体16之间设有密封垫27,来确保电池壳内的密闭性。壳主体15具有例如从外侧挤压侧面部而形成的支承封口体16的膨出部21。膨出部21优选沿着壳主体15的周向以环状形

成,在其上表面支承封口体16。封口体16将壳主体15的开口部封口。

[0035] 封口体16具有从电极组14侧依次层叠的过滤件22、下阀体23、绝缘部件24、上阀体25和帽26。构成封口体16的各部件具有例如圆板形状或环形状,除了绝缘部件24以外的各部件相互电连接。下阀体23与上阀体25在各自的中央部相互连接,在各自的周边部之间存在绝缘部件24。若因异常发热而电池的内压上升,则例如下阀体23断裂,上阀体25向帽26侧膨胀而离开下阀体23,由此两者的电连接被阻断。若内压进一步上升,则上阀体25断裂,从帽26的开口部26a排出气体。

[0036] 以下,参照图2~图5,对电极组14和第1胶带40及第2胶带41进行具体说明。电极组14中,负极板12的对应于卷绕方向 $\gamma$ 的纵长方向的长度大于正极板11(图5)的纵长方向的长度。由此,电极组14中,至少正极板11的形成有正极活性物质层的部分隔着间隔件13与负极板12的形成有负极活性物质层的部分对向配置。如图5所示,负极板12包含由中等厚度的线表示的单面活性物质区域12a、由比中等厚度粗的线表示的两面活性物质区域12b、和由比中等厚度细的线表示的未涂敷区域12c。在两面活性物质区域12b,在负极集电体35的卷外侧和卷内侧的两面形成有负极活性物质层。在单面活性物质区域12a,仅在负极集电体35的卷芯侧即卷内侧面形成有负极活性物质层。在未涂敷区域12c,在负极集电体35的卷外侧和卷内侧的面上均未形成负极活性物质层。图5中,通过虚线表示2片间隔件13。

[0037] 正极板11具有正极集电体、和在正极集电体上形成的正极活性物质层。本实施方式中,在正极集电体的两面形成有正极活性物质层。对于正极集电体而言,可以使用例如铝等金属的箔、将该金属配置于表层的膜等。适宜的正极集电体是以铝或铝合金为主成分的金属的箔。正极集电体的厚度为例如 $10\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 。

[0038] 正极活性物质层优选包含正极活性物质、导电剂和粘结剂。正极板11通过以下方式制作:将包含正极活性物质、导电剂、粘结剂和N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等溶剂的正极合剂浆料涂布在正极集电体的两面后,进行干燥和压延。

[0039] 作为正极活性物质,可例示含有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1种)表示的复合氧化物。

[0040] 作为上述导电剂的例子,可以举出炭黑(CB)、乙炔黑(AB)、科琴黑、石墨等碳材料等。作为上述粘结剂的例子,可以举出聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVdF)等氟系树脂、聚丙烯腈(PAN)、聚酰亚胺(PI)、丙烯酸类树脂、聚烯烃类树脂等。另外,可以并用这些树脂与羧甲基纤维素(CMC)或其盐、聚环氧乙烷(PEO)等。这些可以单独使用1种,也可以组合使用两种以上。

[0041] 正极板11上设有构成正极集电体的金属的表面露出的未涂敷部(未图示)。未涂敷部是连接正极引线19的部分,是正极集电体的表面未被正极活性物质层覆盖的部分。正极引线19例如通过超声波焊接而接合于未涂敷部。

[0042] 负极板12具有负极集电体35、和在负极集电体35上形成的负极活性物质层。本实施方式中,在负极集电体35的两面形成有负极活性物质层。此外,如图5所示,负极集电体35的仅卷内侧面形成有负极活性物质层的单面活性物质区域12a与在负极集电体35的两面形成有负极活性物质层的两面活性物质区域12b的卷绕结束侧连续。将负极板12的未涂敷区域12c与单面活性物质区域12a合计的部分有1周以上的长度。由此,负极集电体35的卷外侧

面未被负极活性物质层覆盖的部分在负极板12的卷绕结束端部有1周以上的长度。对于负极集电体35而言,可以使用例如铜等金属的箔、将该金属配置于表层的膜等。负极集电体35的厚度为例如 $5\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 。

[0043] 负极活性物质层优选包含负极活性物质和粘结剂。负极板12通过以下方式制作:例如将包含负极活性物质、粘结剂、和水等的负极合剂浆料涂布在负极集电体35的两面后,进行干燥和压延。

[0044] 作为负极活性物质若能够可逆地吸藏、放出锂离子则没有特别限定,可以使用例如天然石墨、人造石墨等碳材料、Si、Sn等与锂合金化的金属、或包含这些的合金、复合氧化物等。负极活性物质层中包含的粘结剂中,例如可以使用与正极板11的情况同样的树脂。用水系溶剂制备负极合剂浆料的情况下,可以使用苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、CMC或其盐、聚丙烯酸或其盐、聚乙烯醇等。这些可以单独使用1种,也可以组合使用两种以上。

[0045] 对于间隔件13(图1、图5)而言,可以使用具有离子透过性和绝缘性的多孔性片材。作为多孔性片材的具体例,可以举出微多孔薄膜、织造布、无纺布等。作为间隔件13的材质,优选聚乙烯、聚丙烯等烯烃树脂。间隔件13的厚度为例如 $10\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 。间隔件13伴随电池的高容量化、高输出功率化有薄膜化的倾向。间隔件13具有例如 $130^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ 左右的熔点。

[0046] 并且,如图2~图3、图5所示,按照在负极板12的负极集电体35露出的电极组14的最外周面固定负极板12的卷绕结束端即电极组14的卷绕结束端E的方式,在电极组14的最外周面的卷绕轴方向 $\alpha$ 的两端部贴合有第1胶带40和第2胶带41。如图4A、图4B中第1胶带40的情况所示,各胶带40、41包含基材层44、和在基材层44的卷内表面(图4A的左面)上的卷绕轴方向 $\alpha$ 的多个位置配置的粘接剂层45。图4A、图4B中,用沙地部表示粘接剂层45。各胶带40、41为例如PP胶带等绝缘材料制。PP胶带在多孔性或非多孔性的聚丙烯(PP)制的基材层的一侧面(内表面)形成有粘接剂层。各胶带40、41的基材层从强度、对电解液的耐受性、加工性、成本等的观点出发适当选择即可,不限于聚丙烯,还可以使用聚酰亚胺(PI)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚苯硫醚(PPS)等。另外,基材层44还可以设为层叠结构,例如,可以在有机材料中分散有金属氧化物等无机粒子的耐热层用于基材层的一部分。各胶带40、41的粘接剂层45由在室温下具有粘接性的树脂构成,例如由丙烯酸类树脂、橡胶类树脂构成。

[0047] 如图2、图4A、图4B所示,可以将各胶带40、41从卷内表面观察的区域划分成由基材层44构成的第1区域42、和由基材层44及粘接剂层45构成的第2区域43。本实施方式中,第1区域42与第2区域43按照沿着卷绕轴方向 $\alpha$ 交替地排列的方式以条纹状配置。图4A中,用虚线清楚地示出第1和第2区域42、43的边界。

[0048] 对于各胶带40、41而言,卷绕方向 $\gamma$ 的中间部跨越电极组14的卷绕结束端E,贴合在电极组14的卷绕结束端部、和最外周面的位于卷回方向的部分。

[0049] 需要说明的是,胶带可以如后述的图9所示的另一例那样,仅在电极组14的最外周面的卷绕轴方向 $\alpha$ 的中间部的1个位置贴合。或者胶带可以在电极组14的最外周面的卷绕轴方向 $\alpha$ 上分离的3个以上的位置贴合。

[0050] 根据上述的非水电解质二次电池10,利用电极组14的最外周面的负极集电体35与壳主体15接触并且在电极组14的最外周面贴合胶带40、41的构成,能够防止在电极组14因充放电而膨胀时,电极组14经由胶带而从电池壳受到的压力变得过大。此时,在电极组14的

膨胀时,如图4A中箭头P所示,按照第2区域43的粘接剂层45向相邻的粘接剂层45之间的空间47挤出的方式发生变形,因此电极组的包含胶带40、41的部分的厚度减小。由此,即使在电极组14膨胀时从外侧的电池壳受到压力,也能抑制应力集中在电极组14的一部分,因此能够抑制在电极组14中可能成为内部短路的原因之一极板变形。

[0051] 另外,抑制了非水电解质进入由负极集电体35、基材层44、和粘接剂层45所包围的空间47。因此,即使在按照粘接剂层45向空间47挤出的方式发生变形的情况下,也能抑制胶带的粘接剂层的溶解,因此容易长期保持胶带的粘接功能,由此能够提高长期的可靠性。

[0052] 另外,在电极组14的卷绕轴方向 $\alpha$ 的第1端侧部分(图2、图3的上端侧部分)的最外周面贴合有第1胶带40,在电极组14的卷绕轴方向 $\alpha$ 的第2端侧部分(图2、图3的下端侧部分)的最外周面贴合有第2胶带41。此时,电极组14的卷绕轴方向的中央部比两端部更容易在充放电时膨胀。因此,通过在电极组14的卷绕轴方向 $\alpha$ 的两端侧分开配置第1胶带40和第2胶带41,来确保电极组14的固定功能,并且增大电极组14的膨胀量,容易将电极组14与电池壳电连接。

[0053] <实验例>

[0054] 本发明的发明人在下述的表1所示的条件下,制作实施例1和比较例1、2这3种二次电池,在规定的条件下进行充放电,确认了极板变形和胶带的粘接的程度。

[0055] [表1]

	胶带粘接剂层配置形状	极板变形水平	胶带粘接水平
[0056] 实施例 1	图 2	A	A
比较例 1	图 6	B	A
比较例 2	图 7	A	B

[0057] 实施例

[0058] [实施例1]

[0059] [正极板的制作]

[0060] 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。然后,将100质量份的 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ (正极活性物质)、1.0质量份的乙炔黑、和0.9质量份的聚偏氟乙烯(PVDF)(粘结剂)在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)的溶剂中混合,制备了正极合剂浆料。接着,将糊状的该正极合剂浆料均匀涂布在厚度 $15\mu\text{m}$ 的由铝箔形成的长条的正极集电体的两面,并在干燥机中以 $100\sim 150^\circ\text{C}$ 的温度使其干燥而除去NMP后,用辊压机进行压延而得到长条状的正极板。进一步,使压延加工后的正极板与加热到 $200^\circ\text{C}$ 的辊接触5秒钟从而进行热处理,切断成规定的电极尺寸(厚度 $0.144\text{mm}$ 、宽度 $62.6\text{mm}$ 、长度 $861\text{mm}$ ),从而制作了正极板11。需要说明的是, $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 的晶体结构是层状岩盐结构(六方晶、空间群R3-m)。另外,在正极板11的纵长方向中央部形成未形成活性物质的未涂敷部,在该未涂敷部固定铝的正极引线。

[0061] [负极板的制作]

[0062] 作为负极活性物质,使用将石墨粉末95质量份与硅氧化物5质量份混合的物质。然后,将负极活性物质100质量份、作为粘合剂的苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)1质量份、作为增稠

剂的羧甲基纤维素(CMC)1质量份混合。然后,使该混合的物质分散于水中,制备了负极合剂浆料。将该负极合剂浆料涂布在厚度 $8\mu\text{m}$ 的由铜箔形成的负极集电体的两面,通过干燥机使其干燥后,按照厚度成为 $0.160\text{mm}$ 的方式用压缩辊进行压缩而调整了负极活性物质层的厚度。然后,将长条状的负极板切断成规定的电极尺寸(宽度 $64.2\text{mm}$ 、长度 $959\text{mm}$ ),制作了负极板12。另外,在负极板12的未涂敷部安装了镍-铜-镍制的负极引线。

[0063] [电极组的制作]

[0064] 将制作的正极板11和负极板12隔着聚乙烯制的间隔件13卷绕成旋涡状,从而制作了卷绕型的电极组14。

[0065] [电极组的固定]

[0066] 在厚度 $20\mu\text{m}$ 的聚丙烯制的基材层上,与图1~图5的构成同样地以条纹图案(粘接剂层45沿卷绕轴方向配置多处的条纹)被覆厚度 $10\mu\text{m}$ 的粘接剂层45,切出宽度 $9\text{mm}$ 且长度 $60.0\text{mm}$ 的胶带40、41。然后,在包含负极板12的卷绕结束端的电极组14的卷绕轴方向两端部贴合胶带40、41,将电极组14固定。此时,使负极集电体35在电极组14的最外周露出。

[0067] [非水电解液的制备]

[0068] 在将碳酸亚乙酯(EC)与碳酸二甲酯(DMC)按照以体积比计成为 $\text{EC}:\text{DMC}=1:3$ 的方式混合的混合溶剂中,添加碳酸亚乙烯酯(VC)5质量份,进一步溶解 $1.5$ 摩尔/L的 $\text{LiPF}_6$ 而制备了作为非水电解质的非水电解液。

[0069] [二次电池的制作]

[0070] 在上述电极组14的上下分别配置绝缘板17、18,将负极引线焊接于壳主体15的底部,将正极引线焊接于封口体16,将电极组14容纳于有底圆筒形状的壳主体15。其后,向壳主体15的内部通过减压方式注入非水电解液。其后,通过密封垫27和封口体16将壳主体15的开口端部封口,制作了圆筒型的非水电解质二次电池。此时,电池的容量为 $4600\text{mAh}$ 。

[0071] [比较例1]

[0072] 图6是在比较例1的在非水电解质二次电池中,对应于图2的图。比较例1如图6所示,作为第1胶带40a和第2胶带41a,使用在基材层的卷内侧的整面配置有粘接层的胶带。比较例1中,除此以外的构成与实施例1同样。

[0073] [比较例2]

[0074] 图7是在比较例2的在非水电解质二次电池中,对应于图2的图。比较例2如图7所示,作为第1胶带40b和第2胶带41b,使用在基材层的卷内侧的面沿卷绕轴方向 $\alpha$ 连续地配置有粘接剂层的胶带。由基材层构成的第1区域50、与由基材层和粘合剂层构成的第2区域51按照沿着卷绕方向 $\gamma$ 交替地排列的方式以条纹状配置。图7中,通过胶带40b、41b的未涂敷部表示第1区域50,通过沙地部表示第2区域51。比较例2中,除此以外的构成与实施例1同样。

[0075] [试验方法]

[0076] [极板变形确认方法]

[0077] 使用上述实施例1和比较例1、2的非水电解质二次电池,在 $25^\circ\text{C}$ 的环境中,以 $1380\text{mA}$ ( $0.3$ 小时率)的电流进行恒电流充电(CC)直到电池电压变成 $4.2\text{V}$ 为止,其后,以 $4.2\text{V}$ 的电池电压进行恒电压充电(CV)直到电流值(终止电流)变成 $92\text{mA}$ 为止。进而休息20分钟后,以 $4600\text{mA}$ ( $1$ 小时率)的放电电流进行恒电流放电后,休息20分钟,以此作为充放电循环。

利用反复这样的充放电循环500次循环后的电池,以1380mA(0.3小时率)的恒电流充电到电池电压达到4.2V后,以4.2V的电池电压进行将终止电流设为92mA的恒电压充电。其后,使用X射线CT装置,对于上述电池实施电极组的中央部的截面观察。截面观察在电极组的最外周面上胶带的宽度方向内端(电极组的卷绕轴方向中央侧端)所处的卷绕轴方向位置进行。在该位置,电极组的膨胀时的应力容易变高。上述的表1的极板变形水平一栏中,将电极组的中央部的变形的程度分为A、B示出。

[0078] 图8是垂直于卷绕方向的电极组的截面图,示出为了评价电极组中的极板变形的观察结果而使用的2个极板变形水平A、B。水平A在2个水平之中变形的程度低,仅在电极组的最内周部分发生变形。需要说明的是,图8中,最外侧的圆表示电池壳,其内侧的深实线的曲线表示正极板11。另外,浅实线的曲线表示负极板12的包含活性物质层的部分,浅虚线的曲线表示负极板12的仅具有负极集电体35的未涂敷区域。

[0079] 水平B在2个水平之中变形的程度高,在电极组的包含最内周的至少2周部分发生变形。

[0080] [胶带粘接确认方法]

[0081] 此外,将上述循环试验后的实施例1和比较例1、2的非水电解质二次电池分解后,在各个二次电池中目视确认电极组的最外周的胶带的粘接状态,将粘接水平分为A、B两种。粘接水平A表示保持了胶带的粘接,粘接水平B表示胶带容易剥落。

[0082] [试验结果]

[0083] 如表1所示,实施例1中,电极组14的极板变形仅在卷的最内1卷部分发生,极板变形水平为A。另外,比较例2也与实施例1同样,极板变形水平为A。另一方面,比较例1中极板变形水平为B,因此可知:通过在基材层44的卷内表面,与配置有粘接剂层45的第2区域43、51一起配置由基材层44构成的第1区域42、50,电极组14膨胀时的压力被缓和,能够抑制极板变形。另外,该实验结果教导不必要沿着卷绕方向连续地配置介于第2区域的第1区域。

[0084] 另外,如表1所示,可知实施例1中胶带的粘接功能得到长期保持。另一方面,比较例2中,胶带的粘接水平为B,与实施例1相比胶带的粘接功能损失。比较例2与实施例1不同,与第1区域50邻接的第2区域51未沿着胶带的卷绕方向连续地配置,因此电解液容易进入负极集电体与第1区域50之间形成的空间。其结果是,在按照粘接剂层向该空间挤出的方式变形的情况下,有可能发生粘接剂层的溶解。也就是说,通过像实施例1那样与第1区域42邻接的第2区域43沿着胶带40、41的卷绕方向 $\gamma$ 连续地配置,能够长期保持胶带40、41的粘接功能。

[0085] 图9是在实施方式的另一例的非水电解质二次电池中,从卷外侧观察电极组14的图。本例的构成中,在电极组14的最外周面的卷绕轴方向 $\alpha$ 的中间部仅贴合有1条胶带52。胶带52的构成与图1~图5的构成中的第1胶带40和第2胶带41的构成分别同样。本例中,其它构成和作用与图1~图5的构成同样。

[0086] 需要说明的是,为了长期保持胶带的粘接功能,优选第2区域沿着胶带的卷绕方向连续地配置,但为了抑制极板变形,介于第2区域之间的第1区域不必要沿着胶带的卷绕方向连续地配置。例如,虽然省略图示,但可以设为包含基材层和粘接剂层的第2区域在基材层的卷内表面以格子状配置的构成。

[0087] 另外,上述的各实施方式中,胶带为以下构成即可:在卷绕轴方向的至少一部分范

围内,由基材层构成的第1区域被由基材层和粘接剂层构成的第2区域夹着。例如,胶带可以设为仅包含卷绕轴方向的中央部的第1区域、和在第1区域的两侧配置的2个第2区域的构成。

[0088] 另外,认为上述的实施方式和实施例带来的效果与正极板材料、负极板材料、间隔件材料均无关,只要是具有在卷绕结束端贴附有胶带的卷绕型的电极组的构成,就同样可以期待效果。

[0089] 附图标记说明

[0090] 10非水电解质二次电池、11正极板、12负极板、12a单面活性物质区域、12b两面活性物质区域、12c未涂敷区域、13间隔件、14电极组、15壳主体、16封口体、17、18绝缘板、19正极引线、21膨出部、22过滤件、23下阀体、24绝缘部件、25上阀体、26帽、27密封垫、28空间、29卷芯轴、35负极集电体、40、40a、40b第1胶带、41、41a、41b第2胶带、42第1区域、43第2区域、44基材层、45粘接剂层、47空间、50第1区域、51第2区域、52胶带。

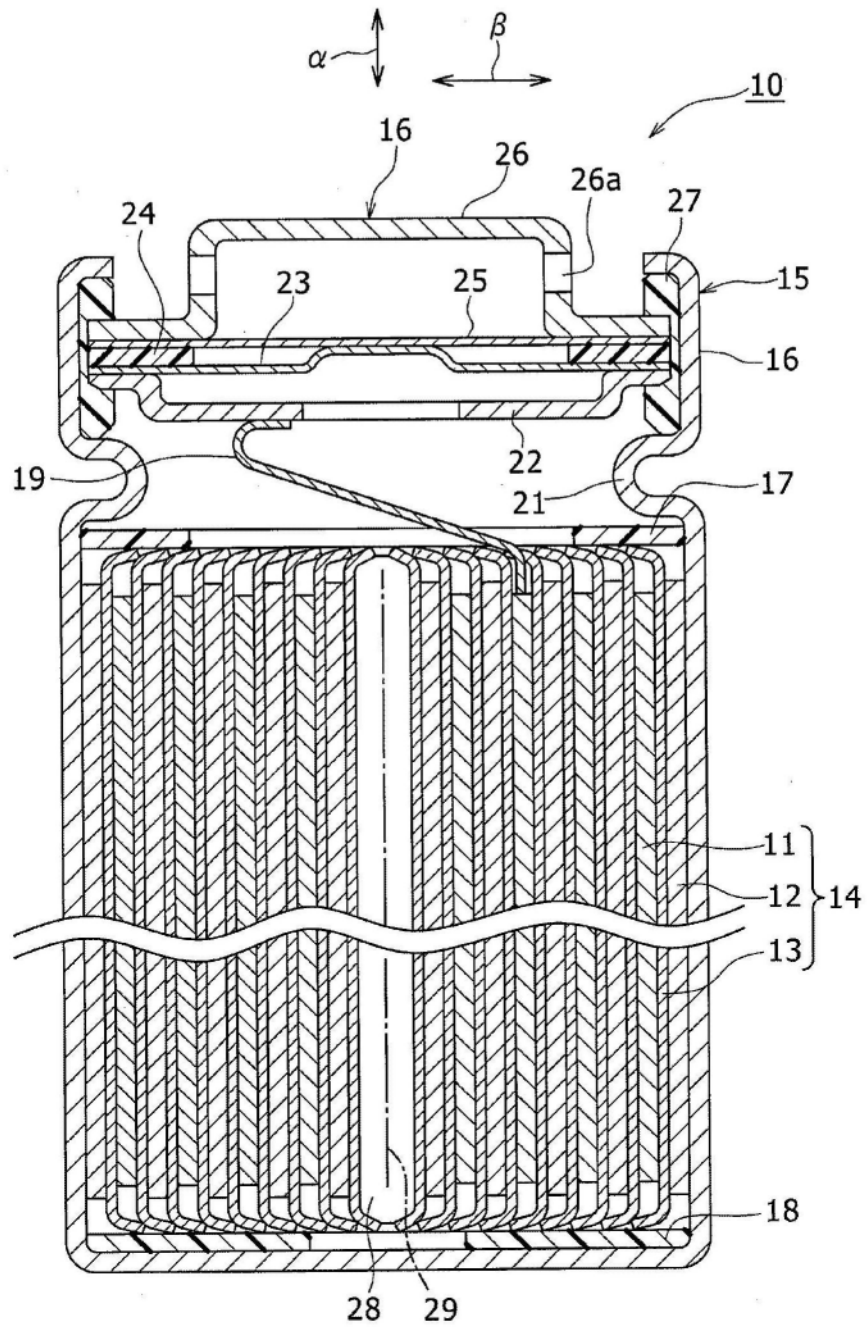


图1

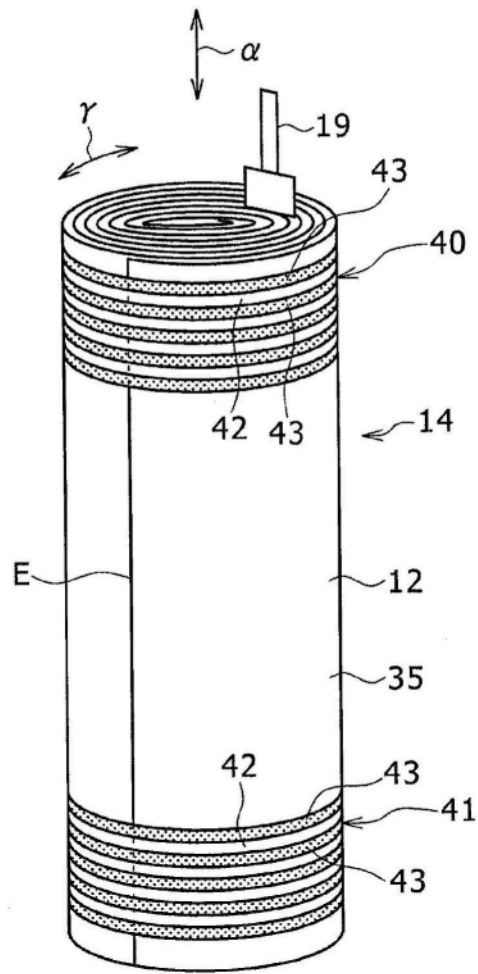


图2

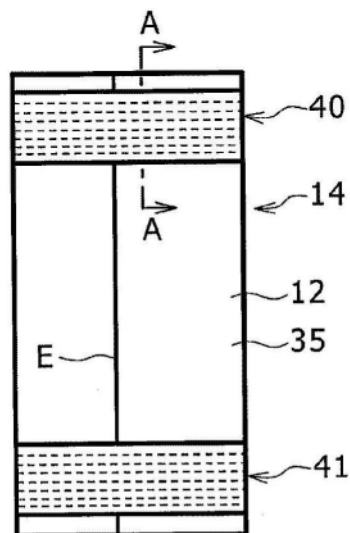


图3

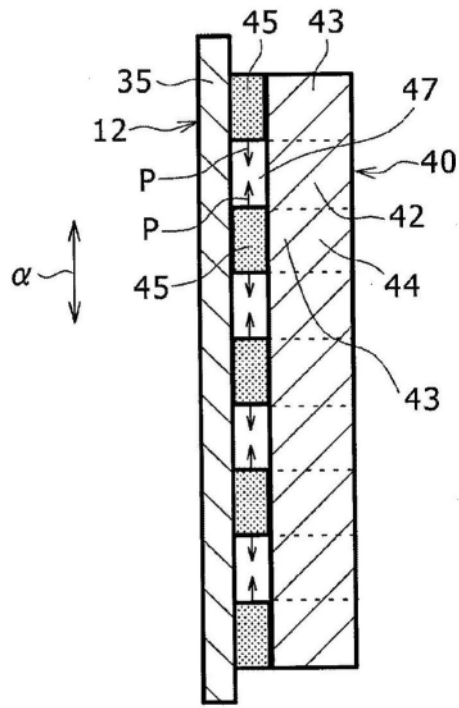


图4A

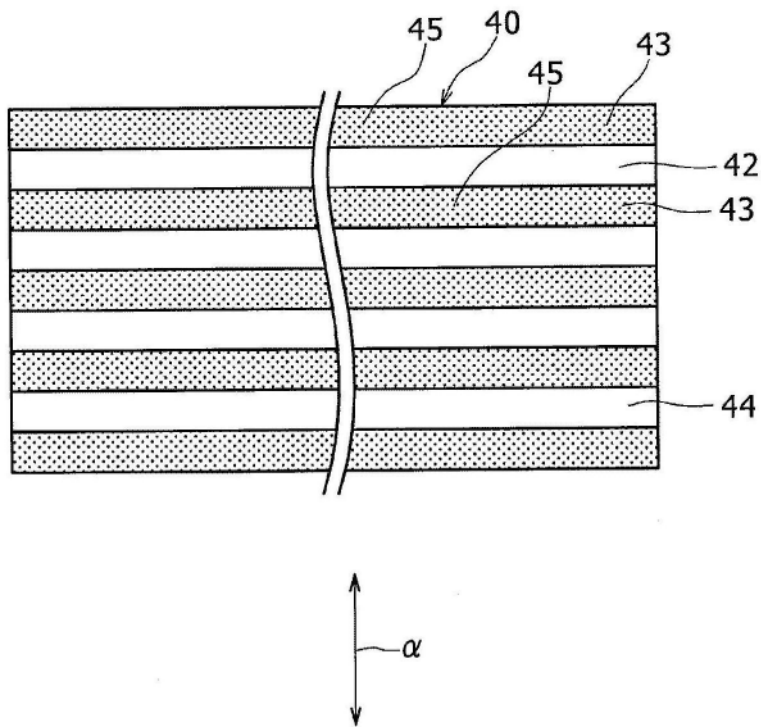


图4B

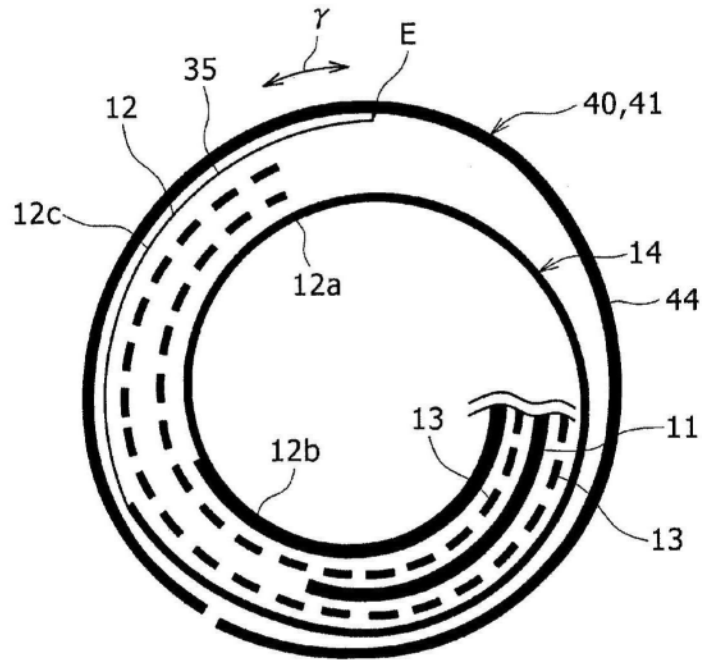


图5

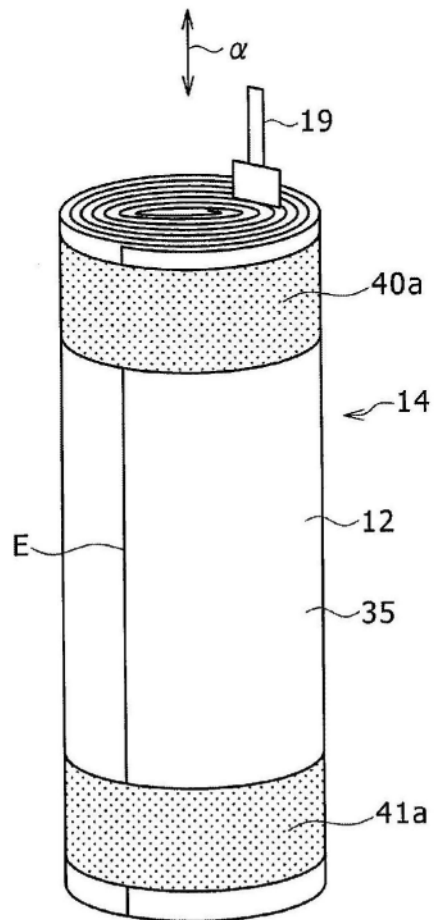


图6

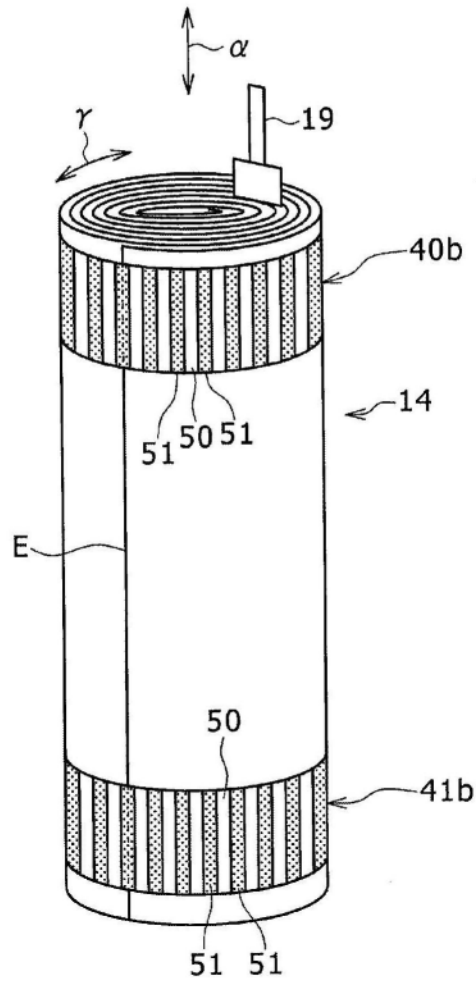


图7

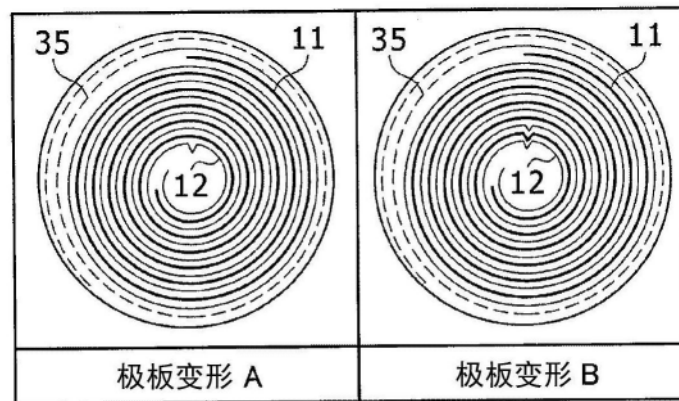


图8

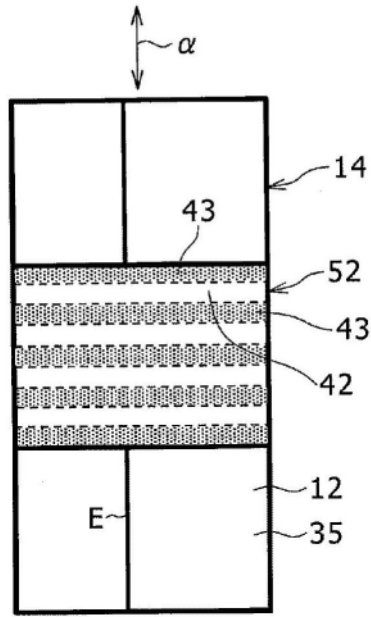


图9