(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119054126 A
(43)申请公布日 2024.11.29

(21)申请号 202380033543.0
(22)申请日 2023.04.05
(30)优先权数据
2022-066869 2022.04.14 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.10.11
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/014109 2023.04.05
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/199825 JA 2023.10.19
(71)申请人 松下知识产权经营株式会社
地址 日本
(72)发明人 高桥崇宽
(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 石宝方
(51)Int.Cl.
H01M 10/0587(2006.01)
H01M 4/13(2006.01)
H01M 4/64(2006.01)
H01M 4/66(2006.01)

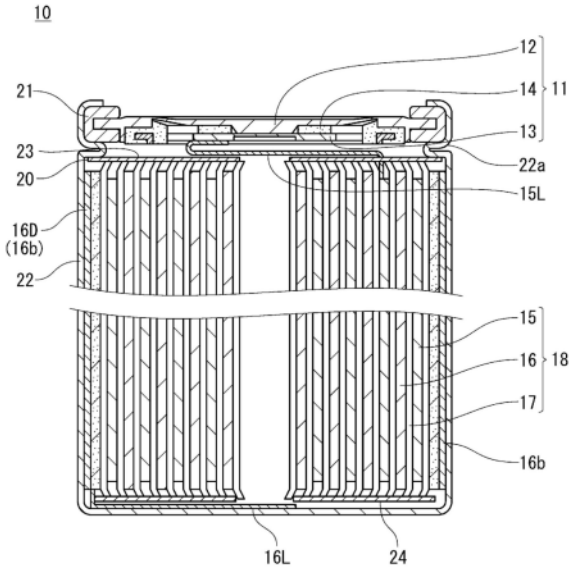
权利要求书2页 说明书17页 附图3页

(54)发明名称

非水电解质二次电池

(57)摘要

一种非水电解质二次电池,其中,该非水电解质二次电池具备:电极组,其包含具有第1集电体的第1电极、具有第2集电体的第2电极和夹设于第1电极与第2电极之间的分隔件;非水电解质;以及电池壳体,其收纳电极组和非水电解质,第1电极和第2电极隔着分隔件卷绕,第1电极的最外周配置于比第2电极的最外周靠外侧的位置,第1电极的卷绕结束端部是不隔着第2电极地卷绕于更内侧的第1电极的外表面的剩余部分的端部,剩余部分的沿着周向的长度L1为最外周的第1电极的周向上的长度L的90%以上,剩余部分具有设于第1集电体的表面的功能层。



CN 119054126 A

1.一种非水电解质二次电池,其中,

该非水电解质二次电池具备:

电极组,其包含具有第1集电体的第1电极、具有第2集电体的第2电极和夹设于所述第1电极与所述第2电极之间的分隔件;

非水电解质;以及

电池壳体,其收纳所述电极组和所述非水电解质,

所述第1电极和所述第2电极隔着所述分隔件卷绕,所述第1电极的最外周配置于比所述第2电极的最外周靠外侧的位置,

所述第1电极的卷绕结束端部是不隔着所述第2电极地卷绕于更内侧的所述第1电极的外表面的剩余部分的端部,

所述剩余部分的沿着周向的长度L1为所述最外周的所述第1电极的周向上的长度L的90%以上,

所述剩余部分具有设于所述第1集电体的表面的功能层。

2.根据权利要求1所述的非水电解质二次电池,其中,

所述剩余部分的至少一部分还不隔着所述分隔件地卷绕于更内侧的所述第1电极的所述外表面。

3.根据权利要求1所述的非水电解质二次电池,其中,

所述剩余部分隔着所述分隔件卷绕于更内侧的所述第1电极的所述外表面。

4.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电极具备设于所述第1集电体的表面的第1活性物质层,所述功能层的厚度为所述第1活性物质层的厚度以下。

5.根据权利要求4所述的非水电解质二次电池,其中,

所述功能层是所述第1活性物质层的局部,并且厚度为所述第1活性物质层的残余部分的厚度以下。

6.根据权利要求1所述的非水电解质二次电池,其中,

所述功能层连续地设于所述第1集电体的单面或两个面。

7.根据权利要求1所述的非水电解质二次电池,其中,

所述功能层间断地设于所述第1集电体的单面或两个面。

8.根据权利要求1所述的非水电解质二次电池,其中,

所述功能层包含有机颗粒和无机颗粒中的至少一者。

9.根据权利要求8所述的非水电解质二次电池,其中,

所述无机颗粒包含选自由金属氧化物、金属氢氧化物、金属氮化物、金属氟化物、金属硼化物和金属碳化物组成的组中的至少一种。

10.根据权利要求9所述的非水电解质二次电池,其中,

所述金属氧化物包含选自由氧化铝、氧化钛、氧化镁、氧化锆、氧化镍、氧化硅和氧化锰组成的组中的至少一种,

所述金属氢氧化物包含选自由勃姆石、氢氧化铝和氢氧化镁组成的组中的至少一种,

所述金属氮化物包含选自由氮化钛、氮化硼、氮化铝、氮化镁和氮化硅组成的组中的至少一种,

所述金属氟化物包含选自由氟化铝、氟化锂、氟化钠、氟化镁、氟化钙和氟化钡组成的组中的至少一种，

所述金属硼化物包含硼化钛，

所述金属碳化物包含选自由碳化硅、碳化硼、碳化钛和碳化钨组成的组中的至少一种。

11.根据权利要求8所述的非水电解质二次电池，其中，

所述有机颗粒包含含有卤素原子的阻燃剂。

12.根据权利要求11所述的非水电解质二次电池，其中，

所述阻燃剂包含选自由1,2-二(五溴苯基)乙烷、乙撑双四溴邻苯二甲酰亚胺、四溴双酚A、六溴环十二烷、2,4,6-三溴苯酚、1,6,7,8,9,14,15,16,17,17,18,18-十二氯五环(12.2.1.16,9.02,13.05,10)十八碳-7,15-二烯和三(2,2,2-三氟乙基)磷酸酯组成的组中的至少一种。

13.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电极为负极，所述第1集电体包含Cu。

14.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电极为正极，所述第1集电体包含选自由Al、Ti和不锈钢组成的组中的至少一种。

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] 专利文献1提出一种非水电解质二次电池,该非水电解质二次电池具备:卷绕电极体,其是将分隔件夹设于在呈带状的集电体的两个面形成合剂层而成的带状的电极之间并卷绕为漩涡状而构成的;以及电池罐,其收纳上述卷绕电极体,该非水电解质二次电池的特征在于,在上述电极中,对于上述集电体的上述卷绕方向的外周侧端部,在自该端部起一周以上的范围设有集电体暴露部,该集电体暴露部在两个面均未形成上述合剂层。

[0003] 在专利文献1中记载了:“在以往的非水电解质二次电池中,由于直至集电体的卷绕方向的外周侧端部的附近地形成有合剂层,因此例如在产生电池罐被压扁等异常情形时,若负极的外周侧端部突破分隔件,则其顶端部会与相邻的正极的合剂层接触。其结果是,存在负极和正极相互导通而产生内部短路(short)这样的问题。”。专利文献1的目的在于,“提供如下一种非水电解质二次电池,通过对于电极的卷绕方向的端部在自该端部起一周以上的范围设置未形成合剂层的集电体暴露部,从而即使在电极突破分隔件而与相邻的电极接触那样的情况下,也是相同的极彼此接触,能够防止或有效地抑制内部短路的产生”。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2003-297432号公报

发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 但是,仅通过抑制因各个电池的压扁等而引起的内部短路,存在提高安全性不充分的情况。例如,在组合使用多个电池的情况下(例如具备多个电池的模块的情况下),防止电池的延烧很重要。延烧可能会在多个电池中的1个以上的电池产生异常状态并且该电池成为高温时产生。当成为高温的电池的内压达到预定值时,电池内的气体经由预定的安全阀被排出到外部而确保安全性。但是,产生了异常的电池的周围的电池会被从外部加热,大量的热传递到电池壳体,电池壳体的强度降低。在该情况下,可能在安全阀工作之前就在电池壳体的侧壁产生龟裂。由于可能会从龟裂向意料之外的方向排出高温气体,因此有可能导致延烧。

[0009] 用于解决问题的方案

[0010] 本发明的一技术方案涉及一种非水电解质二次电池,其中,该非水电解质二次电池具备:电极组,其包含具有第1集电体的第1电极、具有第2集电体的第2电极和夹设于所述第1电极与所述第2电极之间的分隔件;非水电解质;以及电池壳体,其收纳所述电极组和所述非水电解质,所述第1电极和所述第2电极隔着所述分隔件卷绕,所述第1电极的最外周配

置于比所述第2电极的最外周靠外侧的位置,所述第1电极的卷绕结束端部是不隔着所述第2电极地卷绕于更内侧的所述第1电极的外表面的剩余部分的端部,所述剩余部分的沿着周向的长度L1为所述最外周的所述第1电极的周向上的长度L的90%以上,所述剩余部分具有设于所述第1集电体的表面的功能层。

[0011] 发明的效果

[0012] 根据本发明,在组合使用多个电池的情况下,安全性提高。

[0013] 将本发明的新颖特征记载于附属的权利要求书,但能够利用关于构成及内容这两者结合本发明的其他目的及特征并参照了附图的以下的详细说明更进一步深入理解本发明。

附图说明

[0014] 图1是第1实施方式的非水电解质二次电池的纵剖视图。

[0015] 图2是表示第1实施方式的非水电解质二次电池的截面结构的示意图。

[0016] 图3是表示第2实施方式的非水电解质二次电池的截面结构的示意图。

具体实施方式

[0017] 以下,举例对本发明的实施方式进行说明,但本发明并不限定于以下说明的例子。在以下的说明中,有时例示具体的数值、材料等,但只要能得到本发明的效果就也可以应用其他的数值、材料等。此外,对于本发明中的除特征性的部分以外的构成要素,也可以应用公知的二次电池的构成要素。在本说明书中,在提到“数值A～数值B的范围”的情况下,该范围包括数值A和数值B。在例示多种材料的情况下,既可以从其中选择1种单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0018] 本发明的实施方式的非水电解质二次电池具备电极组、非水电解质和电池壳体。电池壳体收纳电极组和非水电解质。非水电解质二次电池是具备液态、凝胶或者固态的非水电解质的二次电池,包含锂离子二次电池、锂二次电池(锂金属二次电池)、全固态二次电池等。

[0019] 电极组包含具有第1集电体的第1电极、具有第2集电体的第2电极和夹设于第1电极与第2电极之间的分隔件,第1电极和第2电极隔着分隔件卷绕。即,电极组是卷绕型,例如为圆柱状。

[0020] 电池壳体的形状只要是能够高效地收纳卷绕型的电极组的形状即可,例如既可以具有圆筒形的筒状部,也可以是跑道状(截面为将具有短边和长边的矩形的短边变更为朝外凸起的圆弧状而成的形状)等。构成电池壳体的材料无特别限定,但在包含导热性较高的金属的情况下本发明的效果会较大。电池壳体可以是金属壳体或者金属罐(外装罐)。电池壳体的材料可以是不锈钢(SUS)、钢材(SPCC、SPCE等)等。

[0021] 第1电极至少具备第1集电体,也可以具备设于第1集电体的表面的第1活性物质层。在第1活性物质层中包含电极活性物质。同样地,第2电极至少具备第2集电体,也可以具备设于第2集电体的表面的第2活性物质层。在第2活性物质层中包含电极活性物质。通常,第1电极和第2电极中的至少一者具有活性物质层。电极活性物质通过法拉第反应而表现出容量。各活性物质层也可以是包含电极活性物质和除此以外的成分(粘结剂等)的合剂层。

[0022] 第1电极和第2电极中的一者是负极,另一者是正极。负极具备负极集电体,也可以具备设于负极集电体的表面的负极活性物质层(或者负极合剂层)。正极具备正极集电体和设于正极集电体的表面的正极活性物质层(或者正极合剂层)。

[0023] 若第1电极为负极,则第1集电体为负极集电体。若第1电极为正极,则第1集电体为正极集电体。各集电体为片状,例如使用金属箔。各集电体例如具有长条或者带状的形状。

[0024] 在第1电极为负极时,第1集电体期望包含Cu。铜的热扩散性良好,因此即使在电池被从外部加热时,也有助于防止电池壳体局部地成为高温。因此,电池壳体的强度得以维持而不易产生龟裂。作为包含Cu的第1集电体,能够使用铜箔、铜合金箔等。包含Cu的第1集电体的厚度例如可以为4μm～12μm。

[0025] 在第1电极为正极时,第1集电体期望包含从由Al、Ti和不锈钢组成的组中选择的至少一种。作为这样的第1集电体,能够使用铝箔、铝合金箔、钛箔、钛合金箔、不锈钢箔等。在该情况下,第1集电体的厚度例如可以为10μm～20μm。

[0026] 若第1电极为负极,则第1活性物质层为负极活性物质层。若第1电极为正极,则第1活性物质层为正极活性物质层。负极活性物质层和正极活性物质层设于集电体的单面或两个面这样预定的表面。此外,负极可以不具有负极活性物质层。正极活性物质层隔着分隔件与负极相对。

[0027] 在电极组中,第1电极的最外周配置于比第2电极的最外周靠外侧的位置。也就是说,第1电极是构成电极组的最外周的电极。也可以在第1电极的最外周的外表面进一步卷绕有分隔件的卷绕结束侧,但第1电极的最外周的外表面也可以与电池壳体接触。

[0028] 第1电极的卷绕结束端部是不隔着第2电极而是卷绕于更内侧(靠内侧1层)的第1电极的外表面的剩余部分的端部。也就是说,在第1电极的卷绕结束侧设有外表面和内表面都不与第2电极相对的剩余部分。在卷绕有剩余部分的第1电极的外表面,可以设有第1活性物质层,也可以设有后述的功能层。

[0029] 剩余部分具有设于第1集电体的表面的功能层。从热扩散性、绝热性的观点出发,功能层优选覆盖构成剩余部分的第1集电体的内周侧表面的50%以上,更优选覆盖70%以上。与内周侧同样地,从热扩散性、绝热性的观点出发,功能层优选覆盖构成剩余部分的第1集电体的外周侧表面的50%以上,更优选覆盖70%以上。功能层只要是具有在电池被从外部加热时抑制电池壳体的龟裂的功能的层即可。功能层也可以具有例如绝热作用、吸热作用、阻燃作用等功能。

[0030] 剩余部分具有在电池被从外部加热时抑制电池壳体的龟裂的功能。当电池被从外部异常加热时,电池壳体成为高温,电池壳体的强度降低。假设不具有剩余部分,则在电池内的压力升高时,可能会在安全阀工作之前在电池壳体的侧壁产生龟裂。剩余部分具有抑制电池壳体被局部加热的散热作用、保护电池壳体的绝热作用、吸热作用、阻燃作用等,并且成为防止产生龟裂的物理屏障。

[0031] 结果是,剩余部分具有在组合使用多个电池的情况(例如使用将多个电池靠近地收纳而成的模块的情况)下抑制电池的延烧的功能。具有剩余部分的电池能抑制在电池壳体产生龟裂,气体易于从电池所具备的安全阀排出。

[0032] 从提高由剩余部分实现的抑制电池壳体的龟裂的功能的观点出发,第1集电体的熔点期望为600℃以上,更期望为不会因在异常时产生的高温气体而熔融的温度(例如1000

℃以上)。在该情况下,第1集电体成为屏障,抑制电池壳体的龟裂,能够抑制由于龟裂的产生而可能产生的向意料之外的方向的气体排出。

[0033] 功能层例如可以连续地设于第1集电体的单面或两个面。但是,功能层连续的情况与功能层设于构成剩余部分的第1集电体的单面或两个面的整个面的情况未必一致。例如,也可以在第1集电体的单面或两个面将沿着第1集电体的长度方向(长边方向)的多个线状的连续的功能层以条纹状设置。另外,也可以是,使第1集电体的沿着长度方向的至少一个端部暴露,在除此以外的整个面连续地设置功能层。在这些情况下,功能层是连续的,并且第1集电体的局部暴露。但是,从提高本发明的效果的观点出发,功能层也可以设于构成剩余部分的第1集电体的单面的整个面、或两个面中各面的整个面。

[0034] 功能层例如也可以间断地设于第1集电体的单面或两个面。例如也可以在电极组的卷绕方向上设置一处以上的第1集电体的暴露部。第1集电体的暴露部的形状没有特别限定,可以为沿着第1集电体的宽度方向(短边方向)的线状或条纹状。

[0035] 剩余部分的至少一部分可以不隔着第2电极和分隔件地卷绕于更内侧的第1电极的外表面。在该情况下,剩余部分的至少一部分与更内侧的第1电极的外表面直接接触。例如剩余部分的50%以上或者80%以上(例如90%以上)的部分可以不隔着第2电极和分隔件地卷绕于更内侧的第1电极的外表面。也就是说,可以使剩余部分的50%以上或80%以上(例如90%以上)的部分与更内侧的第1电极的外表面直接接触。在卷绕有剩余部分的第1电极的外表面未设置第1活性物质层的情况下,剩余部分与第1集电体的外表面的暴露部直接接触。

[0036] 另一方面,剩余部分也可以隔着分隔件卷绕于更内侧的第1电极的外表面。例如剩余部分的50%以上或80%以上(例如90%以上)的部分也可以不隔着第2电极但隔着分隔件地卷绕于更内侧的第1电极的外表面。但是,由于分隔件自身至少局部地具有可燃性,因此期望剩余部分不隔着分隔件地卷绕于更内侧的第1电极的外表面。

[0037] 即使剩余部分较短也能够得到相应的效果,但剩余部分的沿着周向的长度L1期望为最外周的第1电极的沿着周向的长度L的90%以上或100%以上,更期望为150%以上,进一步期望为200%以上。长度L1越大则提高安全性的效果越好。但是,从将电池的体积能量密度维持得较高的观点出发,长度L1期望为L的500%以下,更期望为400%以下。另外,在长度L1为长度L的100%时,即L1=L时,最外周的第1电极的1周与剩余部分的长度恰好一致。

[0038] 在第1电极具备设于第1集电体的表面的第1活性物质层的情况下,功能层的厚度Tf期望为第1活性物质层的厚度T1以下。例如,通过使第1活性物质层与功能层的厚度实质上相同(Tf=T1),能够在第1活性物质层与功能层的分界基本不产生高低差。由此,不易从电极组的卷绕结束侧向电极组施加不均匀的应力。功能层的厚度Tf期望为第1活性物质层的厚度T1以下,但也可以为Tf>T1。另外,从使功能层更有效地发挥功能的观点出发,Tf期望为T1的20%以上。

[0039] 在第1活性物质层作为功能层发挥功能的情况下,也可以利用第1活性物质层的局部作为功能层。在该情况下也是,功能层(第1活性物质层的局部)的厚度Tf期望为第1活性物质层的残余部分的厚度T1以下,Tf=T1的情况在电池的制造上是有利的。第1活性物质层的残余部分是构成除剩余部分以外的部分的第1电极的第1活性物质层。有助于充放电反应的第1活性物质层的大部分为残余部分。

[0040] 此外,在厚度Tf与厚度T1之间的差为T1的5%以下时,可视为Tf=T1。

[0041] 电极组的卷绕开始端部也可以仅由负极构成或仅由负极和分隔件构成。例如,也可以仅由负极或仅由负极和分隔件构成电极组的自卷绕开始端部起1周以上的部分。以下,也将“电极组的自卷绕开始端部起1周”的部分称为“电极组中心部”。电极组中心部可以由具有负极集电体和在负极集电体的单面或两个面具有负极活性物质层的负极部分构成,也可以由这样的负极部分与分隔件的层叠体构成,也可以仅由负极集电体构成,也可以由负极集电体与分隔件的层叠体构成。负极或负极集电体不易成为异常发热的起点,因此通过由除正极以外的构件即负极(或负极集电体)、分隔件构成电极组中心部,能够在电极组中心部设置牢固的筒状部。在筒状部的内侧形成中空。这样的筒状部即使在高温下也能够维持形状。因此,在产生异常时,电极组中心部的中空成为在电池内部产生的气体的通路,经由安全阀将气体向外部排出。其结果是,更容易抑制电池的延烧。

[0042] 从提高作为高温气体的通路的功能的观点出发,形成电极组中心部的筒状部的内侧的中空的直径越大越优选,例如期望为1mm以上,也可以为2mm以上或3mm以上。但是,若中空的直径过大,则电池的体积能量密度减少,因此中空的直径例如期望为8mm以下,更期望为6mm以下。此外,中空的直径是在将电极组的自卷绕开始端部起1周的部分、即电极组中心部朝向外侧(电极组的中空的内壁)按压的状态下测量到的。此时,可以将在中空的内侧形成的空间的与卷绕轴线方向垂直的截面的等效圆的直径设为中空的直径。

[0043] 功能层例如可以是将包含颗粒状物质的浆料涂布于第1集电体的预定表面并使其干燥而形成的涂膜。涂膜中可以含有树脂成分。功能层可以包含有机颗粒和无机颗粒中的至少一者作为颗粒状物质。

[0044] 颗粒状物质优选为在电池被从外部加热时能够缓和热的影响的材料。颗粒状物质期望在电池被从外部加热时表现出例如绝热作用、吸热作用、阻燃作用等。

[0045] 无机颗粒可以包含选自由金属氧化物、金属氢氧化物、金属氮化物、金属氟化物、金属硼化物和金属碳化物组成的组中的至少一种。它们能够表现出绝热作用、吸热作用、阻燃作用等中的至少1种作用。例如,从表现出吸热作用的方面考虑,优选氢氧化物。

[0046] 金属氧化物可以包含选自由氧化铝、氧化钛、氧化镁、氧化锆、氧化镍、氧化硅和氧化锰组成的组中的至少一种。

[0047] 金属氢氧化物可以包含选自由勃姆石、氢氧化铝和氢氧化镁组成的组中的至少一种。

[0048] 金属氮化物可以包含选自由氮化钛、氮化硼、氮化铝、氮化镁和氮化硅组成的组中的至少一种。

[0049] 金属氟化物可以包含选自由氟化铝、氟化锂、氟化钠、氟化镁、氟化钙和氟化钡组成的组中的至少一种。

[0050] 金属硼化物可以包含硼化钛。

[0051] 金属碳化物可以包含选自由碳化硅、碳化硼、碳化钛和碳化钨组成的组中的至少一种。

[0052] 有机颗粒期望包含含有卤素原子的阻燃剂(以下也简称作“阻燃剂”。)。含有卤素原子的阻燃剂例如通过在180℃以上或250℃以上的温度下释放卤素原子而表现出阻燃作用。由于剩余部分的功能层位于电极组的最外周,因此在电池被从外部加热的异常情况下,

卤素原子被迅速释放,能够有效地抑制电池壳体的热所引起的损伤。另外,由于阻燃剂不具有电子传导性,因此也作为抑制短路电流的电阻层发挥作用。由此,能够有效地抑制发热。

[0053] 从容易提高卤素原子的含有率的观点出发,阻燃剂期望包含键合有卤素原子的环状结构。环状结构可以是芳香环,也可以不是芳香环。在该情况下,可以是所有的卤素原子键合于环状结构,也可以只有一部分卤素原子键合于环状结构。卤素原子可以是溴(Br)、氟(F)、氯(Cl)中的任一种,但从阻燃作用较高的观点出发,优选为溴、氟等,更优选为溴。阻燃剂期望不包含羟基、含氧酸基、氨基等。

[0054] 作为阻燃剂,可以使用选自由1,2-二(五溴苯基)乙烷、乙撑双四溴邻苯二甲酰亚胺、四溴双酚A、六溴环十二烷、2,4,6-三溴苯酚、1,6,7,8,9,14,15,16,17,17,18,18-十二氯五环(12.2.1.16,9.02,13.05,10)十八碳-7,15-二烯和三(2,2,2-三氟乙基)磷酸酯组成的组中的至少一种。

[0055] 卤素原子在阻燃剂中所占的比例可以为45质量%以上。该比例也可以为60质量%以上(例如70质量%以上)。对上限没有特别限定,但也可以为95质量%以下(例如90质量%以上)。例如,1,2-二(五溴苯基)乙烷的分子量为971.2,含有10个溴原子(原子量:79.9),因此卤素原子的比例为100×10×79.9/971.2=82.3质量%。

[0056] 无机颗粒可以包含含锂磷酸盐。含锂磷酸盐可以为选自由磷酸锂(Li_3PO_4)、磷酸氢二锂(Li_2HPO_4)和磷酸二氢锂(LiH_2PO_4)组成的组中的至少一种。这些当中,从抑制异常时的电池的发热的效果较高的方面考虑,优选磷酸锂。

[0057] 功能层除包含颗粒状物质之外还可以包含粘结剂。通过使功能层包含粘结剂,能够提高颗粒状物质的颗粒彼此间的粘结性和功能层相对于集电体的粘结性。粘结剂无特别限定,例如,可列举出聚偏氟乙烯(PVdF)等氟树脂、丁苯橡胶等橡胶、(甲基)丙烯酸树脂(例如(甲基)丙烯酸)等。

[0058] 颗粒状物质的平均粒径例如可以为0.01μm~5μm,也可以为0.05μm~3μm。颗粒状物质的平均粒径如下求出。首先,从功能层的SEM图像中随机选择20个颗粒。接着,观察所选择的20个颗粒的晶界,在确定了颗粒的外形的基础上,求出20个颗粒各自的长径,将它们的平均值作为平均粒径。

[0059] 在功能层中,颗粒状物质的比例可以为50质量%以上、60质量%以上、70质量%以上、80质量%以上或者90质量%以上。颗粒状物质的比例可以为100质量%以下、99质量%以下或者98质量%以下。这些下限和上限只要不矛盾就可以任意组合。

[0060] 以下,参照附图进一步说明本发明的非水电解质二次电池的实施方式。在各附图中,各构成部件的形状或特征不一定反映实际的尺寸,不一定用相同的比例尺来表示。各附图中相同的构成部件使用相同的附图标记。

[0061] 图1是本发明的第1实施方式的圆柱形的非水电解质二次电池10(以下也简称作“电池10”。)的纵剖视图。图2是表示电池10的截面结构的示意图。但是,本发明不限定于以下的结构。

[0062] 在图1中,电池10具备电极组18、非水电解质(未图示)和收纳它们的有底圆筒形的电池壳体(金属罐)22。在电池壳体22的开口部,隔着垫片21弯边固定有封口体11。由此,电池10的内部被密闭。封口体11具有在电池内压过度上升时切断电流并且如有必要则发生开裂的内压工作型安全阀。即,封口体具备具有薄壁部的阀体12、金属板13和夹设于阀体12与

金属板13之间的环状的绝缘构件14。阀体12和金属板13在各自的中心部相互电连接。从正极15导出的正极引线15L与金属板13连接。因此,阀体12作为正极15的外部端子发挥功能并且作为安全阀发挥功能。当电池内压上升时,阀体12与金属板13的连接断开而切断电流,当进一步地薄壁部发生断裂时,气体被向外部释放,能够确保安全性。从负极16导出的负极引线16L与电池壳体22的底部内表面连接。在电池壳体22的开口端的附近形成有环状槽部22a。在电极组18的一个端面与环状槽部22a之间配置有第1绝缘板23。在电极组18的另一个端面与电池壳体22的底部之间配置有第2绝缘板24。电极组18是将正极15和负极16隔着分隔件17卷绕成圆柱状而形成的。电极组18的最外周由负极16的卷绕结束侧构成。即,在电极组18中,负极16的最外周配置于比正极15的最外周靠外侧的位置。

[0063] 图2是最靠近金属壳体的侧壁的电极组18的局部(最外周部(S))的剖视图。在电极组18的最外周配置有卷绕结束侧的负极集电体16b。负极16的卷绕结束端部也是不隔着正极15地卷绕于更内侧的负极16的外表面的剩余部分16D的端部。此外,也可以在负极16的最外周的外表面进一步卷绕有分隔件17的卷绕结束侧,该情况未图示。另外,负极16的最外周的外表面也可以与电池壳体22的侧壁内表面接触。

[0064] 此外,在此说明了电极组18的最外周为负极16的情况,但电极组的最外周也可以是正极。在该情况下,只要将与图2对应的说明中的正极和负极调换即可。即,在调换正极和负极的情况下,在电极组18的最外周配置卷绕结束侧的正极集电体。正极的卷绕结束端部也是不隔着负极地卷绕于更内侧的正极的外表面的剩余部分的端部。在正极的最外周的外表面进一步卷绕有分隔件17的卷绕结束侧,防止作为正极的最外周的外表面和与负极连接的电池壳体22的侧壁内表面之间的接触,该情况未图示。

[0065] 回看图2,剩余部分16D具有设于负极集电体16b的内侧的表面的功能层16c。功能层16c包含具有绝热作用、吸热作用、阻燃作用等功能的颗粒状物质。此外,在图2的例子中,功能层16c仅在负极集电体16b的内侧的表面从负极活性物质层16a的端部连续地设置,但功能层16c也可以还设于负极集电体16b的外侧的表面,不管在哪个表面均可以间断地设置功能层16c。

[0066] 在与剩余部分16D相邻的靠内侧1周的负极16的内表面设有负极活性物质层16a,但在外表面,负极集电体16b暴露。即使在电池被从外部加热时,通过负极集电体16b的热扩散性,也能有助于防止电池壳体成为局部高温。在更内侧(从剩余部分16D观察时为靠内侧2周以上)的负极集电体16b的两个面设有负极活性物质层16a。但是,也可以是,在从最外周(剩余部分16D)起靠内侧1周的负极16的外表面也设有负极活性物质层16a。此外,在正极15的最外周,在正极集电体15b的内表面和外表面设有正极活性物质层15a。

[0067] 根据图2那样的层叠结构,在电池10被从外部加热时,剩余部分16D成为物理屏障,并且功能层16c表现出绝热作用、吸热作用、阻燃作用等,抑制电极组18的最外周部(S)的温度上升。其结果是,不易产生由电池壳体22的强度降低引起的电池壳体22的龟裂。也就是说,即使在组合使用多个电池的情况下,也不易产生电池的延烧。若假定没有功能层16d,则最外周部(S)是在电池被从外部加热时最容易成为异常发热的起点的部位。因而,为了防止延烧,抑制最外周部(S)的温度上升、保护电池壳体22是重要的对策。

[0068] 在图2中,剩余部分16D隔着分隔件17卷绕于更内侧的负极16(负极集电体16b)的外表面。

[0069] 特别是在分隔件17具有耐热层的情况下,绝热的效果变大。即,分隔件17可包含基材和耐热层。耐热层是在从基材的两个主面中选择出的至少1个主面上形成的具有绝缘性的层。耐热层在电极组18的温度过度上升时抑制基材的收缩。通过使分隔件17包含耐热层,能够抑制基材的收缩,因此不易产生内部短路,能够更有效地抑制最外周部(S)的温度上升。

[0070] 基材例如可以是包含聚烯烃树脂的多孔膜。聚烯烃树脂在如下方面是优选的:耐久性优异、并且具有若上升至一定的温度则使孔封闭的功能(即关闭功能)。基材可以为单层结构,也可以为两层结构,也可以为三层以上的结构。

[0071] 耐热层可以包含无机颗粒(或无机填料)和聚合物(或高分子、树脂)。聚合物使无机颗粒粘结于基材。对于聚合物,优选使用具有比基材的主成分的耐热性高的耐热性的耐热性树脂。耐热层可以包含无机颗粒作为主成分(例如80质量%以上),也可以包含耐热性树脂作为主成分(例如40质量%以上)。耐热层也可以不含有无机颗粒而包含耐热性树脂。

[0072] 对于耐热性树脂,可以使用聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂等。其中,优选包含选自由芳香族聚酰胺、芳香族聚酰亚胺和芳香族聚酰胺酰亚胺组成的组中的至少一种。它们特别是作为耐热性较高的聚合物是已知的。从耐热性的观点出发,优选为芳族聚酰胺、即间位芳族聚酰胺(间位全芳香族聚酰胺)和对位芳族聚酰胺(对位全芳香族聚酰胺)。

[0073] 作为无机颗粒,也可以使用可用于功能层16d的已述的颗粒状物质。其中,从绝缘性和耐热性等方面考虑,优选选自由氧化铝、勃姆石、滑石、氧化钛和氧化镁组成的组中的至少一种。

[0074] 耐热层的厚度可以为分隔件17的厚度的3%~50%。在耐热层分别形成于基材的两个主面上的情况下,它们的合计可以为分隔件的厚度的3%~50%。

[0075] 图3是表示本发明的第2实施方式的电池10A的截面结构的示意图。在电池10A中,剩余部分16D不隔着正极15和分隔件17地直接卷绕于更内侧的负极16(负极集电体16b)的外表面。在该情况下,功能层16c的绝热作用、吸热作用、阻燃作用等不隔着分隔件17而是能立即作用于更内侧的负极16。例如,于在最外周部(S)表现出功能层16c的吸热作用的情况下,期望在不隔着分隔件17的前提下将功能层16c直接卷绕于更内侧的负极16(负极集电体16b)的外表面。

[0076] 在此也是,对电极组18的最外周为负极16的情况进行了说明,但电极组的最外周也可以为正极。在该情况下,只要调换与图3对应的说明中的正极和负极即可。即,在调换正极和负极的情况下,在电池10A中,剩余部分不隔着负极和分隔件地直接卷绕于更内侧的正极(正极集电体)的外表面。在该情况下,功能层的绝热作用、吸热作用、阻燃作用等不隔着分隔件而是能立即作用于更内侧的正极。于在最外周部(S)表现出功能层的吸热作用的情况下,也可以在不隔着分隔件的前提下将功能层直接卷绕于更内侧的正极(正极集电体)的外表面。

[0077] 在图2、图3的例子中,功能层16c的厚度Tf被描绘成小于负极活性物质层16a的厚度T1,为Tf<T1,但也可以是Tf=T1,也可以是Tf>T1。例如,在功能层16d为负极活性物质层16a的情况下,Tf=T1的情况在电池的制造上是有利的。由于负极活性物质层16a为多孔结构,因此具有绝热作用。特别是,包含多孔质的碳质材料作为负极活性物质的负极活性物

质层的绝热效果较大。

[0078] 以下,作为非水电解质二次电池的一例,更具体地说明锂离子二次电池的各构成要素。

[0079] ＜负极＞

[0080] 负极例如具备负极集电体和形成于负极集电体的表面且包含负极活性物质的负极活性物质层(负极合剂层)。负极合剂层可以通过将使负极合剂分散于分散介质中而成的负极浆料涂布于负极集电体的表面并使其干燥而形成。也可以根据需要对干燥后的涂膜进行压延。负极合剂层可以形成于负极集电体的一个表面,也可以形成于两个表面。

[0081] 负极合剂包含负极活性物质作为必要成分,能够包含粘结剂、导电剂、增稠剂等作为任意成分。负极活性物质包含以电化学的方式吸储和释放锂离子的材料。作为以电化学的方式吸储和释放锂离子的材料,能够使用碳材料、含Si材料等。作为含Si材料,可列举出硅氧化物(SiO_x:0.5≤x≤1.5)、包含硅酸盐相与分散在硅酸盐相内的硅颗粒在内的复合材料等。

[0082] 作为碳材料,可例示出石墨、易石墨化碳(软碳)、难石墨化碳(硬碳)等。其中,优选充放电的稳定性优异并且不可逆容量较小的石墨。石墨是指具有石墨型晶体结构的材料,包含天然石墨、人造石墨、石墨化中间相碳颗粒等。碳材料可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0083] 在负极活性物质中,包含硅酸盐相与分散在硅酸盐相内的硅颗粒在内的复合材料能够任意地选择硅颗粒的含量,因此容易实现高容量。在此,硅酸盐相是指包含硅、氧、碱金属等的复合氧化物相。以下,也将硅酸盐相为包含硅、氧及锂的硅酸锂相的复合材料称为“LSX”。LSX中的硅颗粒的含量越高则负极容量越大。LSX通过使硅与锂合金化而吸储锂离子。通过增加硅颗粒的含量,能够期待高容量。

[0084] 分散在硅酸锂相内的硅颗粒的微晶尺寸例如为5nm以上。硅颗粒具有硅(Si)单质的颗粒状的相。在将硅颗粒的微晶尺寸设为5nm以上的情况下,能够将硅颗粒的表面积抑制得较小,因此不易产生与不可逆容量的生成相伴的硅颗粒的劣化。硅颗粒的微晶尺寸根据硅颗粒的X射线衍射(XRD)图案的归属于Si(111)面的衍射峰的半高宽通过谢乐公式算出。

[0085] 作为负极活性物质,可以组合使用LSX和碳材料。LSX伴随着充放电而体积发生膨胀或收缩,因此若在负极活性物质中所占的比例较大,则容易伴随充放电而产生负极活性物质与负极集电体的接触不良。另一方面,通过并用LSX和碳材料,能够在对负极赋予硅颗粒的高容量的同时实现优异的循环特性。LSX在LSX与碳材料的合计中所占的比例例如优选为3质量%～30质量%。由此,易于兼顾高容量化和循环特性的提高。

[0086] 作为负极集电体,能够使用金属箔、网格体、网体、穿孔片等。作为负极集电体的材质,可例示出不锈钢、镍、镍合金、铜、铜合金等。

[0087] 作为负极的粘结剂,例如使用树脂材料。作为粘结剂,例如可列举出氟树脂、聚烯烃树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、丙烯酸树脂、乙烯基树脂、橡胶状材料(例如苯乙烯丁二烯共聚物(SBR))等。粘结剂可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0088] 作为增稠剂,例如可列举出纤维素醚等纤维素衍生物。作为纤维素衍生物,可列举出羧甲基纤维素(CMC)及其改性物、甲基纤维素等。增稠剂可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0089] 作为导电材料,可列举出碳纳米管(CNT)、CNT以外的碳纤维、导电性颗粒(例如炭黑、石墨)等。

[0090] 作为负极浆料中使用的分散介质,没有特别限制,例如可以举出水、醇、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、它们的混合溶剂等。

[0091] 作为负极集电体,例如能够使用金属箔。负极集电体可以为多孔质。作为负极集电体的材质,例如可例示出不锈钢、镍、镍合金、铜、铜合金等。负极集电体的厚度没有特别限定,例如为1μm～50μm,也可以为5μm～30μm。

[0092] ＜正极＞

[0093] 正极例如具备正极集电体和形成于正极集电体的表面且包含正极活性物质的正极活性物质层(正极合剂层)。正极合剂层可以通过将使正极合剂分散于分散介质而成的正极浆料涂布于正极集电体的表面并使其干燥而形成。也可以根据需要对干燥后的涂膜进行压延。正极合剂层可以形成于正极集电体的一个表面,也可以形成于两个表面。正极合剂包含正极活性物质作为必要成分,能够包含粘结剂、增稠剂等作为任意成分。

[0094] 正极活性物质只要是能够用作非水电解质二次电池(特别是锂离子二次电池)的正极活性物质的材料即可,从高容量化的观点出发,包含至少含有镍作为过渡金属的锂过渡金属复合氧化物(复合氧化物N)。复合氧化物N在正极活性物质中所占的比例例如为70质量%以上,也可以为90质量%以上,也可以为95质量%以上。

[0095] 复合氧化物N例如可以是具有层状岩盐型结构且包含Ni和选自由Co、Mn和Al组成的组中的至少一种的锂过渡金属复合氧化物。以下,也将具有层状岩盐型结构且含有Ni和选自由Co、Mn和Al组成的组中的至少一种并且Ni在Li以外的金属元素中所占的比例为80原子%以上的锂过渡金属复合氧化物称为“复合氧化物HN”。复合氧化物HN在用作正极活性物质的复合氧化物N中所占的比例例如为90质量%以上,也可以为95质量%以上,也可以为100%。Ni的比例越高,则越能够在充电时从复合氧化物HN夺取大量的锂离子,能够提高容量。Co、Mn和Al有助于Ni含有率较高的复合氧化物HN的晶体结构的稳定化。

[0096] 复合氧化物HN例如由化学式:$Li_{\alpha}Ni_{(1-x1-x2-y-z)}Co_{x1}Mn_{x2}Al_{y}M_{z}O_{2+\beta}$表示。元素M是除Li、Ni、Co、Mn、Al和氧以外的元素。Mn有助于复合氧化物HN的晶体结构的稳定化,并且通过使复合氧化物HN包含廉价的Mn从而有利于降低成本。Al有助于复合氧化物HN的晶体结构的稳定化。

[0097] 在上述化学式中,表示锂的原子比的α例如为$0.95\leqslant\alpha\leqslant1.05$。α由于充放电而增减。在表示氧的原子比的(2+β)中,β满足$-0.05\leqslant\beta\leqslant0.05$。

[0098] 表示Ni的原子比的1-x1-x2-y-z(＝v)例如为0.8以上,也可以为0.85以上,也可以为0.90以上或0.95以上。另外,v也可以为0.98以下,也可以为0.95以下。表示Co的原子比的x1例如为0.1以下($0\leqslant x1\leqslant0.1$),表示Mn的原子比的x2例如为0.1以下($0\leqslant x2\leqslant0.1$),表示Al的原子比的y例如为0.1以下($0\leqslant y\leqslant0.1$),表示元素M的原子比的z例如为$0\leqslant z\leqslant0.10$。

[0099] 元素M可以是选自由Ti、Zr、Nb、Mo、W、Fe、Zn、B、Si、Mg、Ca、Sr、Sc和Y组成的组中的至少一种。其中,在复合氧化物HN中含有选自由Nb、Sr和Ca组成的组中的至少一种的情况下,认为复合氧化物HN的表面结构稳定化,电阻降低,金属的溶出得到进一步抑制。若元素M偏重存在于复合氧化物HN的颗粒表面的附近,则更加有效。

[0100] 作为正极的粘结剂,例如使用树脂材料。作为粘结剂,例如可列举出氟树脂、聚烯

烃树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、丙烯酸树脂、乙烯基树脂等。粘结剂可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0101] 作为导电材料,可列举出碳纳米管(CNT)、CNT以外的碳纤维、导电性颗粒(例如炭黑、石墨)等。

[0102] 作为正极浆料中使用的分散介质,没有特别限制,例如可以举出水、醇、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、它们的混合溶剂等。

[0103] 作为正极集电体,可以使用例如金属箔。正极集电体可以为多孔质。作为多孔质的集电体,可列举出例如网、穿孔片、多孔金属网等。作为正极集电体的材质,可例示出例如不锈钢、铝、铝合金、钛等。正极集电体的厚度没有特别限定,例如为1μm～50μm,也可以为5μm～30μm。

[0104] ＜非水电解质＞

[0105] 非水电解质包含非水溶剂和溶解于非水溶剂的溶质。溶质是在非水电解质中进行离子解离的电解质盐。溶质包含锂盐。在非水电解质中可以包含各种添加剂。

[0106] 作为非水溶剂,可以使用例如环状碳酸酯、链状碳酸酯、环状羧酸酯、链状羧酸酯等。作为环状碳酸酯,可列举出碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚乙烯酯(VC)等。作为链状碳酸酯,可列举出碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二甲酯(DMC)等。另外,作为环状羧酸酯,可列举出γ-丁内酯(GBL)、γ-戊内酯(GVL)等。作为链状羧酸酯,可列举出乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯(MP)、丙酸乙酯(EP)等。非水溶剂可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0107] 作为锂盐,能够使用例如含氯酸的锂盐($LiClO_4$、$LiAlCl_4$、$LiB_{10}Cl_{10}$等)、含氟酸的锂盐($LiPF_6$、$LiPF_2O_2$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiAsF_6$、$LiCF_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$等)、含氟酸酰亚胺的锂盐($LiN(FSO_2)_2$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$等)、卤化锂(LiCl、LiBr、LiI等)等。锂盐可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0108] 非水电解质中的锂盐的浓度可以为1mol/升以上且2mol/升以下,也可以为1mol/升以上且1.5mol/升以下。但是,锂盐浓度不限定于上述。

[0109] ＜分隔件＞

[0110] 分隔件的离子透过度较高且具有适度的机械强度和绝缘性。作为分隔件,能够使用微多孔薄膜、织布、无纺布等,例如,可以使用具有已述的耐热层的分隔件。

[0111] (附记)

[0112] 通过以上的实施方式的记载,公开了以下的技术。

[0113] (技术1)

[0114] 一种非水电解质二次电池,其中,该非水电解质二次电池具备:电极组,其包含具有第1集电体的第1电极、具有第2集电体的第2电极和夹设于所述第1电极与所述第2电极之间的分隔件;非水电解质;以及电池壳体,其收纳所述电极组和所述非水电解质,所述第1电极和所述第2电极隔着所述分隔件卷绕,所述第1电极的最外周配置于比所述第2电极的最外周靠外侧的位置,所述第1电极的卷绕结束端部是不隔着所述第2电极地卷绕于更内侧的所述第1电极的外表面的剩余部分的端部,所述剩余部分的沿着周向的长度L1为所述最外周的所述第1电极的周向上的长度L的90%以上,所述剩余部分具有设于所述第1集电体的表面的功能层。

[0115] (技术2)

[0116] 根据技术1所述的非水电解质二次电池,其中,所述剩余部分的至少一部分还不隔着所述分隔件地卷绕于更内侧的所述第1电极的所述外表面。

[0117] (技术3)

[0118] 根据技术1或2所述的非水电解质二次电池,其中,所述剩余部分隔着所述分隔件卷绕于更内侧的所述第1电极的所述外表面。

[0119] (技术4)

[0120] 根据技术1～3中任一项所述的非水电解质二次电池,其中,所述第1电极具备设于所述第1集电体的表面的第1活性物质层,所述功能层的厚度为所述第1活性物质层的厚度以下。

[0121] (技术5)

[0122] 根据技术4所述的非水电解质二次电池,其中,所述功能层是所述第1活性物质层的局部,并且厚度为所述第1活性物质层的残余部分的厚度以下。

[0123] (技术6)

[0124] 根据技术1～5中任一项所述的非水电解质二次电池,其中,所述功能层连续地设于所述第1集电体的单面或两个面。

[0125] (技术7)

[0126] 根据技术1～5中任一项所述的非水电解质二次电池,其中,所述功能层间断地设于所述第1集电体的单面或两个面。

[0127] (技术8)

[0128] 根据技术1～7中任一项所述的非水电解质二次电池,其中,所述功能层包含有机颗粒和无机颗粒中的至少一者。

[0129] (技术9)

[0130] 根据技术8所述的非水电解质二次电池,其中,所述无机颗粒包含选自由金属氧化物、金属氢氧化物、金属氮化物、金属氟化物、金属硼化物和金属碳化物组成的组中的至少一种。

[0131] (技术10)

[0132] 根据技术9所述的非水电解质二次电池,其中,所述金属氧化物包含选自由氧化铝、氧化钛、氧化镁、氧化锆、氧化镍、氧化硅和氧化锰组成的组中的至少一种,所述金属氢氧化物包含选自由勃姆石、氢氧化铝和氢氧化镁组成的组中的至少一种,所述金属氮化物包含选自由氮化钛、氮化硼、氮化铝、氮化镁和氮化硅组成的组中的至少一种,所述金属氟化物包含选自由氟化铝、氟化锂、氟化钠、氟化镁、氟化钙和氟化钡组成的组中的至少一种,所述金属硼化物包含硼化钛,所述金属碳化物包含选自由碳化硅、碳化硼、碳化钛和碳化钨组成的组中的至少一种。

[0133] (技术11)

[0134] 根据技术8所述的非水电解质二次电池,其中,所述有机颗粒包含含有卤素原子的阻燃剂。

[0135] (技术12)

[0136] 根据技术11所述的非水电解质二次电池,其中,所述阻燃剂包含选自由1,2-二(五

溴苯基)乙烷、乙撑双四溴邻苯二甲酰亚胺、四溴双酚A、六溴环十二烷、2,4,6-三溴苯酚、1,6,7,8,9,14,15,16,17,17,18,18-十二氯五环(12.2.1.16,9.02,13.05,10)十八碳-7,15-二烯和三(2,2,2-三氟乙基)磷酸酯组成的组中的至少一种。

[0137] (技术13)

[0138] 根据技术1～12中任一项所述的非水电解质二次电池,其中,所述第1电极为负极,所述第1集电体包含Cu。

[0139] (技术14)

[0140] 根据技术1～12中任一项所述的非水电解质二次电池,其中,所述第1电极为正极,所述第1集电体包含选自由Al、Ti和不锈钢组成的组中的至少一种。

[0141] [实施例]

[0142] 以下,基于实施例和比较例对本发明具体地进行说明,但本发明不限定于以下的实施例。

[0143] 《实施例1～45》

[0144] (a)正极的制作

[0145] 将100质量份的正极活性物质($LiNi_{0.92}Co_{0.04}Al_{0.04}O_2$)、1.0质量份的作为导电材料的乙炔黑、作为粘结剂的聚偏氟乙烯(PVdF)、以及N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)混合,从而制备出正极浆料。相对于每100质量份的正极活性物质,PVdF量设为0.9质量份。将正极浆料涂布于作为正极集电体的铝箔(厚度15μm)的两个面之后,使涂膜干燥,用辊进行压延,形成正极活性物质层。附着于正极集电体的两个面的两个正极活性物质层的厚度分别设为70μm。之后,将正极裁切成带状。此外,在正极构成最外周的情况下,在与剩余部分相对的更内周侧的正极集电体上,仅在内周侧设有正极活性物质层。

[0146] (b)负极的制作

[0147] 将负极活性物质(将平均粒径20μm的球状人造石墨和作为硅系材料的SiOx(x＝1)以质量比92:8混合)、作为粘结剂的丁苯橡胶(SBR)和水混合,从而制备出负极浆料。相对于每100质量份的负极活性物质,SBR量设为1.0质量份。在将负极浆料涂布于作为负极集电体的铜箔(厚度8μm)的两个面之后,使涂膜干燥,用辊进行压延,形成负极活性物质层。附着于负极集电体的两个面的两个负极活性物质层的厚度分别设为70μm。之后,将负极裁切成带状。此外,在负极构成最外周的情况下,在与剩余部分相对的更内周侧的负极集电体上,仅在内周侧设有负极活性物质层。

[0148] (c)非水电解质的制备

[0149] 在以体积比1:3含有碳酸亚乙酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC)并且含有5质量%的碳酸亚乙烯酯的混合溶剂中将$LiPF_6$以1.4mol/L的浓度溶解,从而制备出非水电解质。

[0150] (d)电极组的制作

[0151] 在带状的正极的长边方向的中央部附近设置正极集电体的暴露部,在暴露部安装铝制正极引线5a。另外,在带状的负极的长边方向上的一个端部设置负极集电体的暴露部,在暴露部安装镍制负极引线。之后,将正极和负极以在它们之间夹设有分隔件(厚度20μm)的方式卷绕,从而构成圆筒型的电极组。对于分隔件,使用了具有包含芳族聚酰胺的耐热层的聚乙烯制的微多孔膜。

[0152] (e)剩余部分

[0153] 在第1电极(负极或正极)形成预定的剩余部分。剩余部分的沿着电极组的周向的长度L1设为最外周的负极或正极的周向上的长度L的100％(相当于最外周的1周)或大约400％(相当于从最外周起4周)。功能层仅设置在集电体(铜箔或铝箔)的内周侧、仅设置在外周侧或者设置在两个面。

[0154] (f)电池的制作

[0155] 接下来,按照以下的步骤制作图1所示的圆柱型锂离子二次电池。在电极组的上下端面配置上部绝缘板和下部绝缘板,将电极组收纳于具有开口的有底圆筒型的钢材(SPCE)制的电池壳体(侧壁的厚度220μm)。此时,将负极引线焊接于电池壳体的底部的内侧。之后,在比上部绝缘板靠上方且是电池壳体的开口端部附近,形成环状的槽部。将正极引线焊接于具有内压工作型安全阀的封口板的下表面,之后将非水电解质减压注入电池壳体内,之后,以将电池壳体的开口封堵的方式将封口板载置于环状的槽部。在封口板的周缘部预先配置垫片,隔着该垫片将电池壳体的开口端部向封口板弯边,从而完成圆柱型21700尺寸的锂离子二次电池。

[0156] 对完成后的锂离子二次电池进行如下的预充放电,即,以相当于0.3C的恒定电流充电至4.2V,之后,以相当于0.5C的恒定电流放电至2.5V,从而得到相当于初始状态的锂离子二次电池。

[0157] ＜功能层＞

[0158] 在实施例1～6中,仅在负极集电体的内周侧,设置了与同正极活性物质层相对的部分的负极活性物质层相同厚度的负极活性物质层作为功能层。

[0159] 在实施例7～12中,仅在负极集电体的外周侧,设置了与同正极活性物质层相对的部分的负极活性物质层相同厚度的负极活性物质层作为功能层。

[0160] 在实施例13～18中,在负极集电体的两个面,设置了与同正极活性物质层相对的部分的负极活性物质层相同厚度的负极活性物质层作为功能层。

[0161] 在实施例19中,仅在负极集电体的内周侧,设置了包含100质量份的氧化铝(平均粒径0.7μm)和2质量份的粘结剂(PVdF(以下相同))的涂膜作为功能层(厚度70μm)。

[0162] 在实施例20中,仅在负极集电体的内周侧,设置了包含100质量份的氧化钛(平均粒径0.5μm)和2质量份的粘结剂的涂膜作为功能层(厚度70μm)。

[0163] 在实施例21中,仅在负极集电体的内周侧,设置了包含100质量份的作为阻燃剂的1,2-二(五溴苯基)乙烷(Albemarle日本株式会社制造的SAYTEX(注册商标)-8010)和2质量份的粘结剂的涂膜作为功能层(厚度70μm)。

[0164] 在实施例22中,在负极集电体的内周侧设置了与同正极活性物质层相对的部分的负极活性物质层相同厚度的负极活性物质层作为功能层,在负极集电体的外周侧设置了与实施例19相同的包含氧化铝的涂膜作为功能层。

[0165] 在实施例23中,在负极集电体的内周侧设置了与同正极活性物质层相对的部分的负极活性物质层相同厚度的负极活性物质层作为功能层,在负极集电体的外周侧设置了与实施例20相同的包含氧化钛的涂膜作为功能层。

[0166] 在实施例24中,在负极集电体的内周侧设置了与同正极活性物质层相对的部分的负极活性物质层相同厚度的负极活性物质层作为功能层,在负极集电体的外周侧设置了与实施例21相同的包含阻燃剂的涂膜作为功能层。

[0167] 在实施例25～29中,仅在正极集电体的内周侧设置了与实施例19相同的包含氧化铝的涂膜作为功能层。在正极的最外周的外表面进一步卷绕分隔件,确保了为正极的最外周的外表面与电池壳体之间的绝缘。以下的实施例30～45中也是同样的。

[0168] 在实施例30～35中,仅在正极集电体的外周侧设置了与实施例19相同的包含氧化铝的涂膜作为功能层。

[0169] 在实施例36～41中,在正极集电体的两个面设置了与实施例19相同的包含氧化铝的涂膜作为功能层。

[0170] 在实施例42中,仅在正极集电体的内周侧设置了与实施例20相同的包含氧化钛的涂膜作为功能层。

[0171] 在实施例43中,仅在正极集电体的内周侧设置了与实施例21相同的包含阻燃剂的涂膜作为功能层。

[0172] 在实施例44中,在正极集电体的内周侧设置了与实施例19相同的包含氧化铝的涂膜作为功能层,在正极集电体的外周侧设置了与实施例20相同的包含氧化钛的涂膜作为功能层。

[0173] 在实施例45中,在正极集电体的内周侧设置了与实施例19相同的包含氧化铝的涂膜作为功能层,在正极集电体的外周侧设置了与实施例21相同的包含阻燃剂的涂膜作为功能层。

[0174] 在实施例2、8、14、25～29、31、37、42、43中,将整个剩余部分隔着分隔件卷绕于更内侧的第1电极的外表面。在其他实施例中,将整个剩余部分不隔着分隔件地卷绕于更内侧的第1电极的外表面。

[0175] 在实施例4、10、16、27、33、39中,未将功能层设于集电体的整个面,而是将功能层设于封口体侧的一半的面。

[0176] 在实施例5、11、17、28、34、40中,未将功能层设于集电体的整个面,而是将功能层设于电池壳体的底部侧的一半的面。

[0177] 在实施例6、12、18、29、35、41中,未将功能层设于集电体的整个面,而是将功能层沿着周向设为条纹状(宽度10mm、间隔3mm)。

[0178] 《比较例1》

[0179] 在正极和负极均不设置剩余部分,将负极配置于最外周,在最外周的负极仅在内周侧设置了负极活性物质层。除这点以外,与实施例1同样,从而得到锂离子二次电池。

[0180] [评价]

[0181] (1)放电容量

[0182] 在25℃环境下,对放电状态的锂离子二次电池以相当于0.5C(2小时率)的恒定电流进行充电,直至电池电压成为4.2V,接着以4.2V的恒定电压进行充电,直至电流值成为50mA。之后,以相当于0.2C(5小时率)的恒定电流进行放电,直至电池电压成为2.5V,求出放电容量(DC)。此外,X小时率的电流是指,(1/X)C(A)＝额定容量(Ah)/X(h),X表示用于充电或放电相当于额定容量的电的时间。

[0183] (2)延烧安全性

[0184] 将电池放入500℃的炉中,加热10分钟后停止加热。在表1中,无论安全阀有无工作,求出了在电池壳体的侧壁产生龟裂的比例。对于各实施例和比较例的电池,分别确认

100个电池的延烧安全性,求出在电池壳体的侧壁产生了龟裂的电池的个数的比例(R)。

[0185] 将评价结果示于表1。实施例1～45的电池为电池A1～A45,比较例1的电池为电池B1。在表1中,各实施例的电池的放电容量是将电池B1的放电容量设为100%时的相对比例。

[0186] [表1]

[0187]

电池	最外周集电体	内周侧	外周侧	L1（周）	功能层	夹设分隔件	DC	R（%）
A1	Cu 箔	合剂	无	1	整个面	无	99	20
A2	Cu 箔	合剂	无	1	整个面	有	99	30
A3	Cu 箔	合剂	无	4	整个面	无	95	5
A4	Cu 箔	合剂	无	1	封口体侧	无	99	25
A5	Cu 箔	合剂	无	1	底部侧	无	99	50
A6	Cu 箔	合剂	无	1	条纹	无	99	30
A7	Cu 箔	无	合剂	1	整个面	无	99	25
A8	Cu 箔	无	合剂	1	整个面	有	99	35
A9	Cu 箔	无	合剂	4	整个面	无	95	10
A10	Cu 箔	无	合剂	1	封口体侧	无	99	30
A11	Cu 箔	无	合剂	1	底部侧	无	99	55
A12	Cu 箔	无	合剂	1	条纹	无	99	35
A13	Cu 箔	合剂	合剂	1	整个面	无	98	15
A14	Cu 箔	合剂	合剂	1	整个面	有	98	25
A15	Cu 箔	合剂	合剂	4	整个面	无	90	0
A16	Cu 箔	合剂	合剂	1	封口体侧	无	98	20
A17	Cu 箔	合剂	合剂	1	底部侧	无	98	45
A18	Cu 箔	合剂	合剂	1	条纹	无	98	25
A19	Cu 箔	Al_2O_3	无	1	整个面	无	99	10
A20	Cu 箔	TiO_2	无	1	整个面	无	99	10
A21	Cu 箔	阻燃剂	无	1	整个面	无	99	10
A22	Cu 箔	合剂	Al_2O_3	1	整个面	无	98	5
A23	Cu 箔	合剂	TiO_2	1	整个面	无	98	5
A24	Cu 箔	合剂	阻燃剂	1	整个面	无	98	5
A25	Al 箔	Al_2O_3	无	1	整个面	有	99	30
A26	Al 箔	Al_2O_3	无	4	整个面	有	95	5
A27	Al 箔	Al_2O_3	无	1	封口体侧	有	99	25
A28	Al 箔	Al_2O_3	无	1	底部侧	有	99	50
A29	Al 箔	Al_2O_3	无	1	条纹	有	99	30
A30	Al 箔	无	Al_2O_3	1	整个面	无	99	25
A31	Al 箔	无	Al_2O_3	1	整个面	有	99	35
A32	Al 箔	无	Al_2O_3	4	整个面	无	95	10
A33	Al 箔	无	Al_2O_3	1	封口体侧	无	99	30
A34	Al 箔	无	Al_2O_3	1	底部侧	无	99	55

[0188]

A35	Al 箔	无	Al_2O_3	1	条纹	无	99	35
A36	Al 箔	Al_2O_3	Al_2O_3	1	整个面	无	98	15
A37	Al 箔	Al_2O_3	Al_2O_3	1	整个面	有	98	25
A38	Al 箔	Al_2O_3	Al_2O_3	4	整个面	无	90	0
A39	Al 箔	Al_2O_3	Al_2O_3	1	封口体侧	无	98	20
A40	Al 箔	Al_2O_3	Al_2O_3	1	底部侧	无	98	45
A41	Al 箔	Al_2O_3	Al_2O_3	1	条纹	无	98	25
A42	Al 箔	TiO_2	无	1	整个面	有	99	10
A43	Al 箔	阻燃剂	无	1	整个面	有	99	10
A44	Al 箔	Al_2O_3	TiO_2	1	整个面	无	98	5
A45	Al 箔	Al_2O_3	阻燃剂	1	整个面	无	98	5
B1	Cu 箔	无	无	无	无	无	100	90

[0189] 在L1为最外周的长度L的1周的量的实施例的电池中,与比较例1的电池B1相比,放电容量(DC)均少量(1%~2%)降低,但产生龟裂的电池的比例(R)显著减少。另外,在L1为L的大约4周的量的实施例的电池中,比例(R)进一步显著减少。另外,在剩余部分的两个面具有功能层且不具有夹设分隔件的电池中,观察到比例(R)变得更小的倾向。此外,在分隔件夹设于更内周侧的第1电极与剩余部分之间的情况下,在表1所示的“夹设分隔件”中表示为“有”,将未夹设的情况表示为“无”。

[0190] 在未将功能层设于集电体的整个面、而是将功能层设于封口体侧的一半的面的情况下,与将功能层设于底部侧的情况相比,观察到比例(R)变小的倾向。认为其原因在于,成为高温气体的出口侧的封口体侧容易相对于底部侧成为高温,将功能层配置于封口体侧会更有效。

[0191] 在未将功能层设于集电体的整个面、而是将功能层设于封口体侧的一半的面的情况下,与将功能层沿着周向设为条纹状的情况相比,观察到比例(R)变小的倾向。认为其原因在于,在为条纹状的情况下,在成为高温气体的出口侧的封口体侧的集电体上存在未涂布功能层的部分。另一方面,在将功能层设为条纹状的情况下,与将功能层设于底部侧的情况相比,观察到比例(R)变小的倾向。这可以说是将功能层设于集电体的封口体侧的情况的有效性的验证。

[0192] 产业上的可利用性

[0193] 本发明的非水电解质二次电池作为移动通信设备、便携式电子设备、电动汽车等的主电源是有用的。

[0194] 基于目前的优选实施方式对本发明进行了说明,但不应限定性地解释这样的公开。通过阅读上述公开,各种变形和改变对于属于本发明的技术领域的本领域技术人员来说是显而易见的。因而,所附的权利要求书应解释为,在不脱离本发明的真正的思想和范围的情况下包含所有的变形和改变。

[0195] 附图标记说明

[0196] 10、非水电解质二次电池;11、封口体;12、阀体;13、金属板;14、绝缘构件;15、正极;15L、正极引线;15b、正极集电体;15c、正极活性物质层;16、负极;16L、负极引线;16b、负极集电体;16c、负极活性物质层;16d、功能层;16D、剩余部分;17、分隔件;18、电极组;21、垫片;22、电池壳体;22a、槽部。

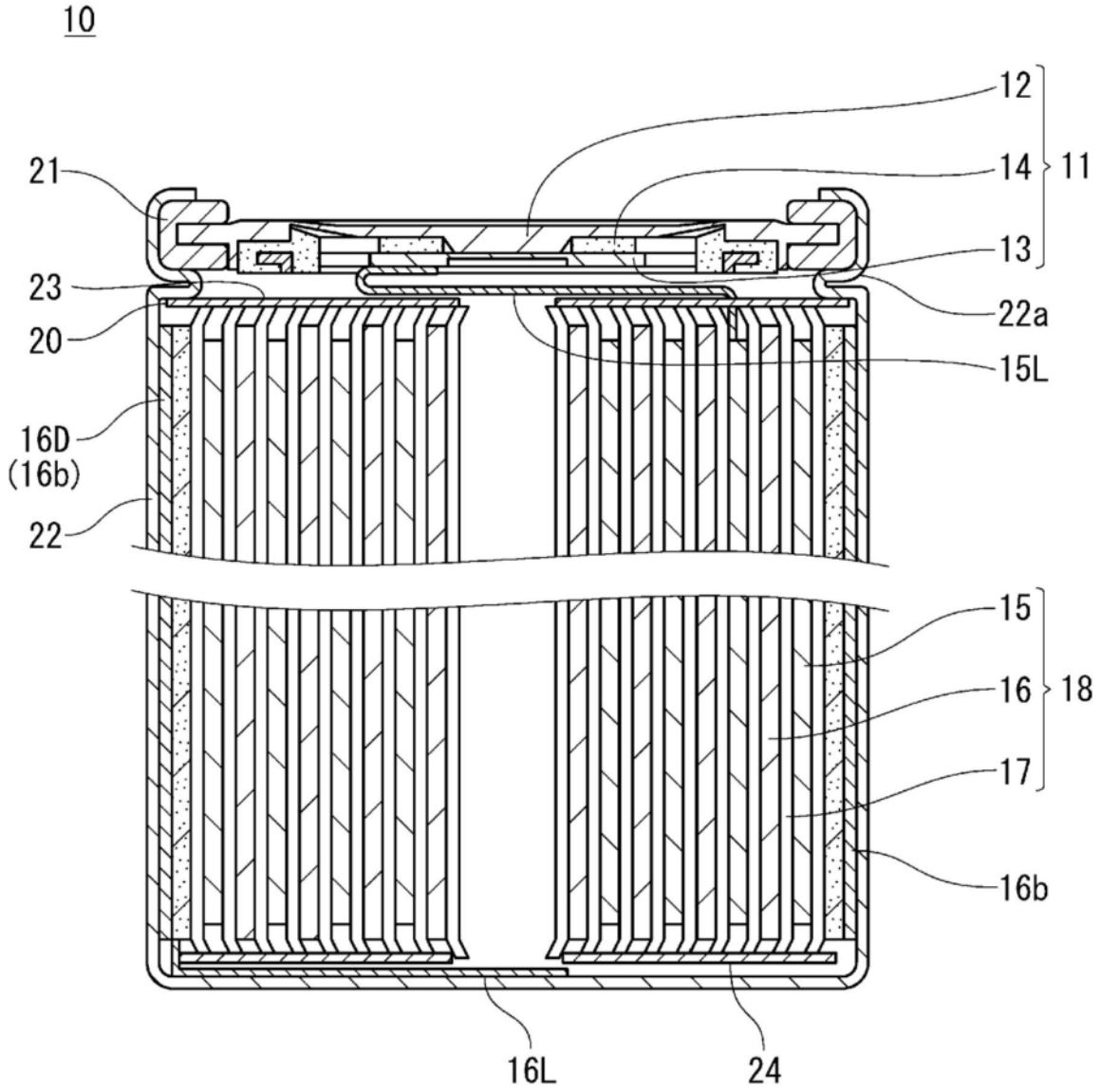


图1

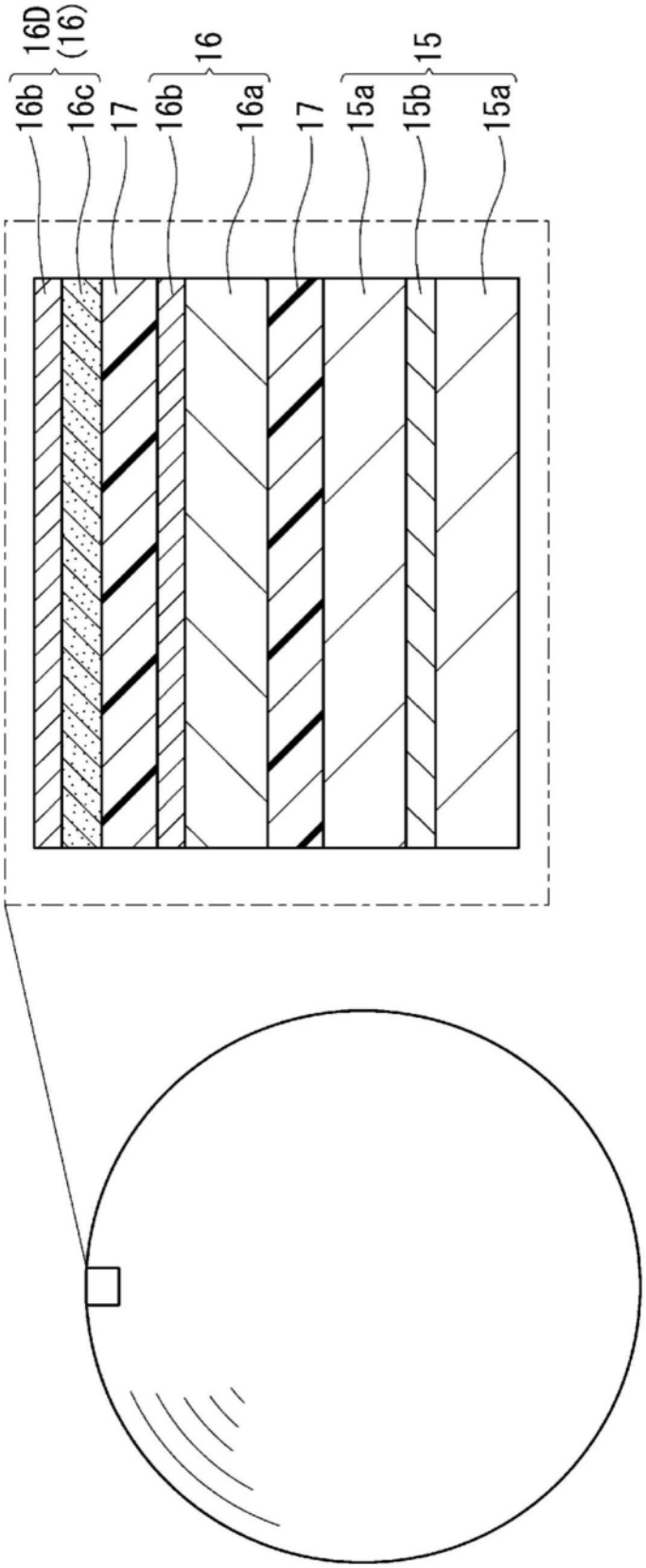


图2

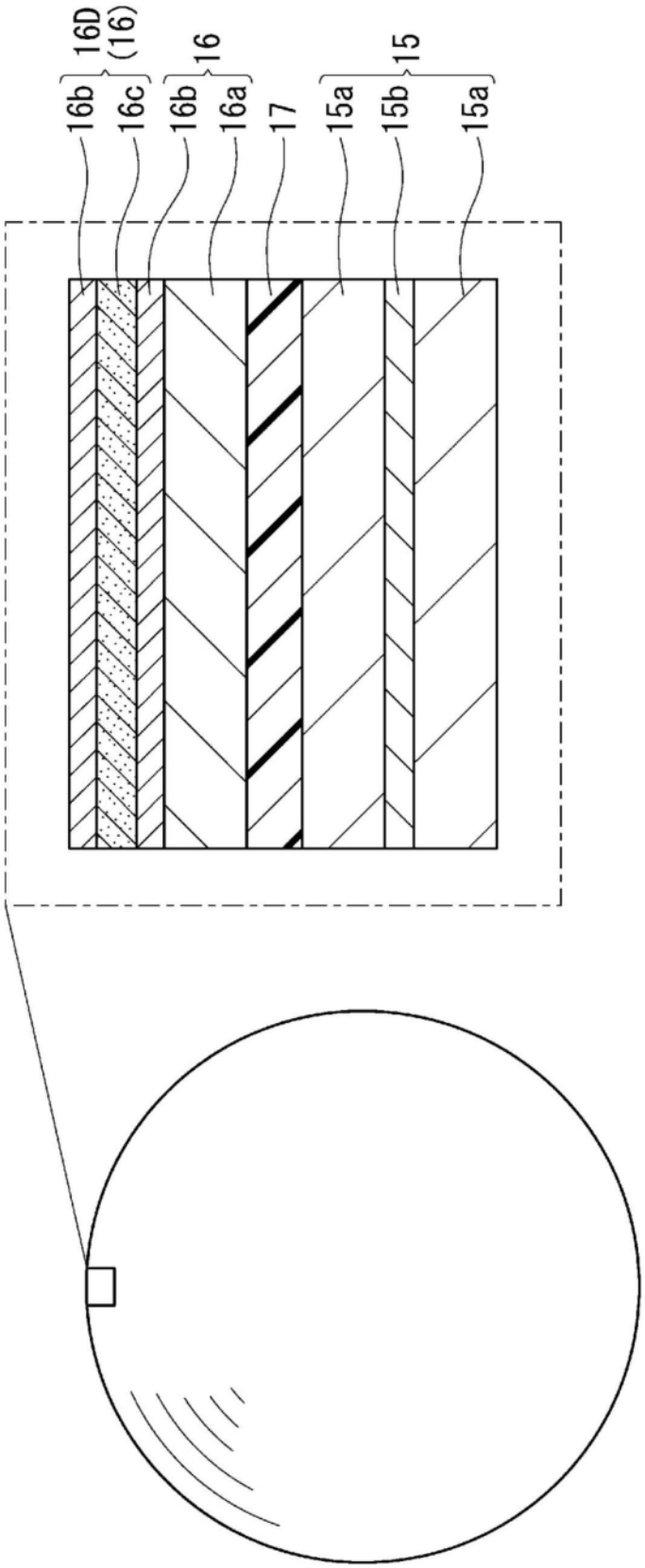


图3