



(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 202420618 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：112135908

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 09 月 20 日

(51)Int. Cl. : H01M4/13 (2010.01)

H01M4/36 (2006.01)

H01M10/058 (2010.01)

(30)優先權：2022/09/30 日本

2022-158383

(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：石黑祐 ISHIGURO, TASUKU (JP)；佐佐達郎 SASA, TATSURO (JP)；松本克公
MATSUMOTO, KATSUMASA (JP)；淺田裕貴 ASADA, 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：5 項 圖式數：4 共 26 頁

(54)名稱

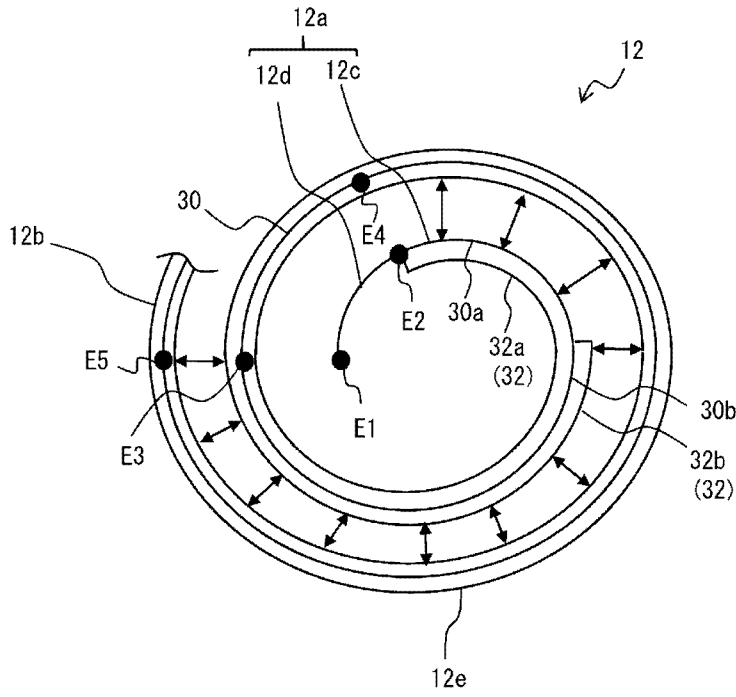
非水電解質二次電池

(57)摘要

[課題]提供一種非水電解質二次電池，其可維持電極體的捲芯部之真圓度，並且抑制在正極與負極相向之處的極板變形。

[解決手段]一種非水電解質二次電池，其特徵在於：具有：電極體，將正極、與在負極芯體 30 上形成有負極複合材層 32 之負極 12 隔著分隔件捲繞而成；及非水電解質，負極 12 在電極體的捲繞方向內端側具有隔著分隔件而未和正極相向之非相向部 12a，非相向部 12a 具有在負極芯體 30 的至少一面從非相向部 12a 的捲繞方向外端起朝向捲繞方向內側形成有負極複合材層 32 的複合材非相向部 12c，複合材非相向部 12c 與位於複合材非相向部 12c 的 1 圈外側的負極 12c 之間的複合材表面間距離的平均值為 90 μ m 以上。

指定代表圖：



符號簡單說明：

12,12e: 負極

12a: 非相向部

12b: 相向部

12c: 複合材非相向部

12d: 芯材非相向部

30: 負極芯體

30a: 內周面

30b: 外周面

32,32a,32b: 負極複合材層

E1,E2,E3,E4,E5: 點

【圖3】

【發明摘要】

【中文發明名稱】

非水電解質二次電池

【中文】

[課題]提供一種非水電解質二次電池，其可維持電極體的捲芯部之真圓度，並且抑制在正極與負極相向之處的極板變形。

[解決手段]一種非水電解質二次電池，其特徵在於：具有：電極體，將正極、與在負極芯體 30 上形成有負極複合材層 32 之負極 12 隔著分隔件捲繞而成；及非水電解質，負極 12 在電極體的捲繞方向內端側具有隔著分隔件而未和正極相向之非相向部 12a，非相向部 12a 具有在負極芯體 30 的至少一面從非相向部 12a 的捲繞方向外端起朝向捲繞方向內側形成有負極複合材層 32 的複合材非相向部 12c，複合材非相向部 12c 與位於複合材非相向部 12c 的 1 圈外側的負極 12e 之間的複合材表面間距離的平均值為 $90\ \mu\text{m}$ 以上。

【指定代表圖】 圖3

【代表圖之符號簡單說明】

12,12e:負極

12a:非相向部

12b:相向部

12c:複合材非相向部

12d:芯材非相向部

30:負極芯體

30a:內周面

30b:外周面

32,32a,32b:負極複合材層

E1,E2,E3,E4,E5:點

【特徵化學式】

(無)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

非水電解質二次電池

【技術領域】

【0001】 本揭示是有關於一種非水電解質二次電池。

【先前技術】

【0002】 近年來，作為高輸出、高能量密度之二次電池，具備將正極與負極隔著分隔件來相向配置的電極體之非水電解質二次電池已被廣泛地利用。

【0003】 例如，在專利文獻1中，揭示有一種非水電解質二次電池，前述非水電解質二次電池具備將正極與負極隔著分隔件來捲繞而成之捲繞電極體，前述負極包含從前述捲繞電極體的捲繞方向內端起以隔著前述分隔件而未和前述正極相向之狀態捲繞有1.25圈以上之非相向部，前述非相向部具有從捲繞方向向外端起朝捲繞方向內側連續地在至少一個面形成有前述負極複合材層之負極複合材層形成部，前述負極複合材層形成部是捲繞0.75圈以上。

【0004】 如專利文獻1，可以藉由將在電極體的捲繞方向內端側未和正極相向之未相向部設置為負極，來提升電極體的捲芯部的真圓度。藉此，例如，因為可以維持捲芯部的排氣性，所以可謀求電池的安全性。

先前技術文獻

專利文獻

【0005】 專利文獻1：國際公開第2018/116876號

【發明內容】

發明欲解決之課題

【0006】 順道一提，在具備捲繞型的電極體之非水電解質二次電池中，在電極體伴隨於充放電循環而膨脹時，會有應力局部地施加在電極體的中心部，

而使在正極與負極相向之處的極板變形，且在極板面內於充電深度產生偏差的情況。

【0007】於是，本揭示之目的在於提供一種非水電解質二次電池，其可維持電極體的捲芯部的真圓度，並且抑制在正極與負極相向之處的極板變形。用以解決課題之手段

【0008】本揭示之非水電解質二次電池的特徵在於：具有：電極體，將正極、與在負極芯體上形成有負極複合材層之負極隔著分隔件捲繞而成；及非水電解質，

前述負極在前述電極體的捲繞方向內端側具有隔著前述分隔件而未和前述正極相向之非相向部，前述非相向部具有在前述負極芯體的至少一面從前述非相向部的捲繞方向外端起朝向捲繞方向內側形成有前述負極複合材層之複合材非相向部，前述複合材非相向部與位於前述複合材非相向部的1圈外側的負極之間的複合材表面間距離的平均值為90 μ m以上。

發明效果

【0009】依據本揭示，可以提供一種非水電解質二次電池，其可維持電極體的捲芯部的真圓度，並且抑制正極與負極相向之處的極板變形。

【圖式簡單說明】

【0010】圖1是實施形態之一例的非水電解質二次電池的示意剖面圖。

圖2是示意地顯示圖1之A-A剖面的電極體的捲繞方向內端側的部分的圖。

圖3是顯示電極體的捲繞方向內端側的負極之構成的示意剖面圖。

圖4是用於說明極板變形之評價方法的圖。

【實施方式】

用以實施發明之形態

【0011】以下，針對本揭示之非水電解質二次電池的實施形態之一例來詳

細地說明。

【0012】圖1是實施形態之一例即非水電解質二次電池的示意剖面圖。圖1所示之非水電解質二次電池10具備：捲繞型的電極體14，將正極11及負極12隔著分隔件13捲繞而成；非水電解質；絕緣板18a、18b，分別配置在電極體14的上下；與外殼體即電池罩殼15。電池罩殼15是藉由容置電極體14或非水電解質等的罩殼本體16、與堵塞罩殼本體16的開口部之封口體17所構成。作為電池罩殼15，並不限定於圓筒形或角形之金屬製罩殼，亦可為例如將樹脂片材層合而形成的樹脂製罩殼(所謂的層合型)等。

【0013】非水電解質包含例如非水溶劑、與溶解於非水溶劑之電解質鹽。對於非水溶劑，亦可使用例如酯類、醚類、腈類、醯胺類、以及這些的2種以上的混合溶劑等。非水溶劑亦可含有以氟等鹵素原子取代這些溶劑的氫的至少一部分後之鹵素取代物。對於電解質鹽，可使用例如LiPF₆等的鋰鹽。

【0014】罩殼本體16是例如有底圓筒形狀之金屬製容器。在罩殼本體16與封口體17之間設置有墊片27，而可確保電池內部的密閉性。罩殼本體16具有例如側面部的一部分朝內側伸出，且支撐封口體17的伸出部21。伸出部21宜沿著罩殼本體16的圓周方向形成為環狀，且在其上表面支撐封口體17。

【0015】封口體17具有從電極體14側依序積層有過濾器22、下閥體23、絕緣構件24、上閥體25以及帽蓋26之構造。構成封口體17的各構件具有例如圓板形狀或環形形狀，且除了絕緣構件24以外的各構件是相互電連接。下閥體23與上閥體25是在各自的中央部相互連接，且有絕緣構件24介於各自的周緣部之間。當因內部短路等所造成之發熱使非水電解質二次電池10的內壓上升時，例如下閥體23即變形成將上閥體25朝帽蓋26側上推而斷裂，使下閥體23與上閥體25之間的電流路徑被切斷。當內壓進一步上升時，上閥體25會斷裂，且氣體會從帽蓋26的開口部排出。

【0016】在圖1所示之非水電解質二次電池10中，安裝於正極11之正極引線19是通過絕緣板18a的貫通孔而延伸至封口體17側，並以熔接等方式來連接於封口體17的底板即過濾器22的下表面。藉此，已和過濾器22電連接之封口體17的頂板即帽蓋26即成為正極端子。又，連接於電極體14的捲繞開始側的負極12之負極引線20a、以及連接於電極體14的捲繞結束側的負極12之20b，是透過絕緣板18b而延伸至罩殼本體16的底部側，並以熔接等方式來連接於罩殼本體16的底部內表面。藉此，罩殼本體16即成為負極端子。

【0017】圖2是示意地顯示圖1之A-A剖面的電極體的捲繞方向內端側的部分的圖。在圖2中，為了易於了解配置關係，而以實線表示負極12，以虛線表示正極11，並以一點鏈線來表示分隔件13。又，在圖2中，是將正極11、負極12、分隔件13的間隙誇大而顯示。電極體14是藉由將正極11與負極12隔著分隔件13來捲繞而構成。具體而言，是將帶狀的正極11、帶狀的負極12、一對帶狀的分隔件13依一邊的分隔件13、正極11、另一邊的分隔件13、負極12的順序積層後，藉由將此積層體捲繞成漩渦狀，來製作電極體14。在電極體14中，各電極的長邊方向為捲繞方向，且各電極的寬度方向為捲繞軸方向。

【0018】圖3是顯示電極體的捲繞方向內端側的負極之構成的示意剖面圖。在圖3中，是將正極11以及分隔件13設為未圖示。如圖3所示，負極12具有例如負極芯體30、以及形成於負極芯體30上之負極複合材層32。圖3所示之負極複合材層32是例如形成在負極芯體30的雙面，而具有負極複合材層32a與負極複合材層32b，前述負極複合材層32a是形成在負極芯體30的雙面當中朝向電極體14的徑向方向內側之負極芯體30的內周面30a上，前述負極複合材層32b是形成在朝向電極體14的徑向方向外側之負極芯體30的外周面30b上。又，如圖2所示，負極12在電極體14的捲繞開始側即捲繞方向內端側，具有隔著分隔件13而未和正極11相向之非相向部12a。又，負極12具有接續於非相向部12a而捲

繞，並且隔著分隔件13和正極11相向之相向部12b。

【0019】非相向部12a具有複合材非相向部12c、與配置在比複合材非相向部12c更朝捲繞方向內側之芯材非相向部12d。再者，在圖2中，是藉由粗實線來表示複合材非相向部12c(以及相向部12b)，並且藉由細實線來表示芯材非相向部12d。複合材非相向部12c是從非相向部12a的捲繞方向外端(點E3)起朝向捲繞方向內側，在負極芯體的至少一面(負極芯體30的內周面30a以及外周面30b當中的至少任一面)形成有負極複合材層之部分，在圖中是從點E3起沿著捲繞方向至到達點E2為止之部分。再者，非相向部12a的捲繞方向外端(點E3)為正極11的捲繞方向的開始端部(點D1)的捲繞內側之相向部。芯材非相向部12d是從非相向部12a的捲繞方向內端(點E1)朝向捲繞方向外側，在負極芯體的雙面未形成有負極複合材層之部分，在圖中是從點E1起沿著捲繞方向至到達點E2為止之部分。

【0020】在本實施形態中，複合材非相向部12c與位於複合材非相向部12c的1圈外側之負極12e之間的負極表面間距離的平均值為 $90\ \mu\text{m}$ 以上。位於複合材非相向部12c的1圈外側之負極12e，是從圖的點E4起沿著捲繞方向至到達點E5為止之部分。點E4是從複合材非相向部12c的捲繞方向內端的點E2起沿著捲繞方向繞了1圈之地點，點E5是從複合材非相向部12c的捲繞方向外端的點E3起沿著捲繞方向繞了1圈之地點。在此，負極表面間距離的平均值是指：從複合材非相向部12c中的外周側負極表面的複數個地點(至少以等間隔來指定100個點)，到捲繞外側的負極12e中的內周側負極表面為止之最短直線距離之平均值。例如，在圖3所示之點E2中，是從點E2的相當於外周側負極表面之負極芯體30的外周面30b起到點E4的相當於內周側負極表面之負極複合材層32a的表面為止之直線距離，會成為最短的直線距離。又，例如，在圖3所示之點E3中，是從點E3的相當於外周側負極表面之負極複合材層32b的表面起到點E5的相當

於內周側負極表面之負極複合材層32a的表面為止之直線距離，會成為最短的直線距離。負極表面間距離可以藉由以下方法來算出：使用X射線CT裝置(島津製作所製，SMX-225CT FPD HR)而根據電極體的剖面觀察來計測負極芯體間的距離，且在計測後將電池分解來實測電極的厚度，並從所計測出之負極芯體間的距離減去負極複合材層的厚度量。

【0021】如本實施形態的負極12，可以藉由具有複合材非相向部12c，且將複合材非相向部12c與位於複合材非相向部12c的1圈外側之負極12e之間的負極表面間距離的平均值設為 $90\ \mu\text{m}$ 以上，而維持位於電極體14的中心之捲芯部的真圓度。又，雖然當電極體14伴隨於充放電循環而膨脹時，會對電極體14的中心側局部地施加應力，但是因為藉由將複合材非相向部12c與位於複合材非相向部12c的1圈外側的負極12e之間的負極表面間距離的平均值設為 $90\ \mu\text{m}$ 以上，而例如可以在非相向部12a與負極12e之間確保寬廣的空間，所以施加於電極體14的中心側的應力會被緩和、或即使施加應力，非相向部12a與非相向部12a的捲繞外側的負極12之間的摩擦也會被減輕，因此可以抑制正極11與負極12相向之處的極板變形。

【0022】複合材非相向部12c與位於複合材非相向部12c的1圈外側之負極12e之間的負極表面間距離的平均值，在捲芯部的真圓度的維持或正極11與負極12相向之處的極板變形的抑制之點上，雖然只要是 $90\ \mu\text{m}$ 以上即可，但是較佳的是 $110\ \mu\text{m}$ 以上，更佳的是 $130\ \mu\text{m}$ 以上。上述負極表面間距離的平均值的上限並未特別限定，但從電極體14的設計的觀點來看，宜為 $300\ \mu\text{m}$ 以下。再者，負極表面間距離可以藉由例如調整形成電極體14時的捲繞速度、加速度等來控制。

【0023】複合材非相向部12c在例如既維持電極體14的捲芯部的真圓度，並且抑制在正極11與負極12相向之處的極板變形之點上，較佳的作法是從非相

向部12a的捲繞方向外端起朝向捲繞方向內側以0.4圈以上且0.8圈以下的範圍被捲繞。若複合材非相向部12c的捲繞圈數小於0.4圈，和0.4圈以上的情況相比較，會有捲芯部的真圓度降低之情況，若超過0.8圈，和0.8圈以下的情況相比較，會有在正極11與負極12相向之處的極板變形的抑制效果降低之情況。

【0024】在複合材非相向部12c中，形成於朝向電極體14的徑向方向內側之負極芯體30的內周面30a上之負極複合材層32a的捲繞方向的長度(A)，宜為沿著複合材非相向部12c的捲繞方向且為0.3圈以上的長度，形成於朝向電極體14的徑向方向外側之負極芯體30的外周面30b上之負極複合材層32b的捲繞方向的長度(B)，宜為形成於負極芯體30的內周面30a上之負極複合材層32a的捲繞方向的長度(A)的2/3以下。在負極複合材層32a的捲繞方向的長度(A)以及負極複合材層32b的捲繞方向的長度(B)滿足上述範圍的情況下，和不滿足上述範圍之情況相較之下，會有例如可以更加維持位於電極體14的中心之捲芯部的真圓度之情況。又，也有例如以下情況：在電極體14伴隨於充放電循環而膨脹時，即使對電極體14的中心側施加應力，也可以減輕非相向部12a與非相向部12a的捲繞外側的負極12e之間的摩擦，而可以更加抑制在正極11與負極12相向之處的極板變形。雖然省略在圖中的說明，但在複合材非相向部12c中，負極複合材層32亦可僅形成於朝向電極體14的徑向方向內側之負極芯體30的內周面30a上，而不形成於朝向電極體14的徑向方向外側之負極芯體30的外周面30b上。藉由該構成也可以維持捲芯部的真圓度，且更加抑制在正極11與負極12相向之處的極板變形之情況。再者，負極複合材層32並不限定於形成在非相向部12a以及相向部12b中的負極芯體30的雙面之情況，亦可僅形成在非相向部12a以及相向部12b中的負極芯體30的單面。

【0025】在複合材非相向部12c中，形成於負極芯體30的內周面30a上之負極複合材層32a的捲繞方向的長度(A)，宜為沿著複合材非相向部12c的捲繞方向

且為0.7圈以上且1.0圈以下之長度。又，在複合材非相向部12c中，形成於負極芯體30的外周面30b上之負極複合材層32b的捲繞方向的長度(B)，宜為沿著複合材非相向部12c的捲繞方向且為0.3圈以上且0.6圈以下。在上述負極複合材層32a的捲繞方向的長度(A)或負極複合材層32b的捲繞方向的長度(B)滿足上述範圍的情況下，和不滿足上述範圍的情況相較之下，會有可以更加抑制在正極11與負極12相向之處的極板變形之情況。

【0026】如本實施形態，非相向部12a宜具有芯材非相向部12d。芯材非相向部12d在例如確保負極引線的設置空間等之點上，宜為從複合材非相向部12c的捲繞方向內端(點E2)起朝向捲繞方向內側捲繞有0.5圈以上。並且，較佳的是，圖1所示之負極引線20a是藉由熔接等來連接到已設置在非相向部12a之芯材非相向部12d的負極芯體30。亦即，負極引線20a宜連接於電極體14的捲繞方向內端側的負極芯體30。例如，藉由在以設置於電極體14的捲繞方向外端側之負極引線20b與設置於捲繞方向內端側之負極引線20a為根據之二處的集電，變得可降低電池的電阻成分。又，亦可使電極體14的捲繞方向外端側的負極芯體30接觸罩殼本體16。藉此，變得可更加降低電池的電阻成分。

【0027】對於構成負極12之負極芯體30，可以使用銅、銅合金等之在負極的電位範圍內穩定的金屬的箔片、在表層配置有該金屬之薄膜等。負極芯體30的厚度是例如 $10\ \mu\text{m}$ ~ $50\ \mu\text{m}$ 的範圍。

【0028】又，構成負極12之負極複合材層32包含例如負極活性物質、黏合劑等。負極複合材層32的厚度是例如 $10\ \mu\text{m}$ ~ $100\ \mu\text{m}$ 的範圍。負極12可以藉由例如以下作法來製作：將包含負極活性物質、黏合劑等之負極複合材漿料塗佈於負極芯體上，使塗膜乾燥後，進行軋延來將負極複合材層32形成於負極芯體30上。

【0029】作為包含於負極複合材層32之負極活性物質，只要是例如可以可

逆地吸留、放出鋰離子之物質即可，並無特別限定，可列舉例如碳材料、Si系材料等。在電池的高容量化之點上，負極活性物質宜包含Si系材料。

【0030】 碳材料可為例如作為負極活性物質來使用之以往公知的碳材料，可列舉例如鱗片狀石墨、塊狀石墨、無定形石墨等之天然石墨、塊狀人造石墨(MAG)、石墨化介相碳微粒(MCMB)等之人造石墨等。

【0031】 Si系材料包含例如鋰離子傳導相、與已分散於鋰離子傳導相之內之Si粒子。鋰離子傳導相包含例如矽氧化物相、矽酸鹽相、及碳相當中的至少任一者。

【0032】 從例如鋰離子傳導性較高等之點來看，矽酸鹽相宜包含鋰、鈉、鉀、銣、銻、鉍之鹼金屬元素、鋁、鎂、鈣、銻、鋇、鐳所屬之元素週期表的第2族元素當中的至少一個元素。其中，從鋰離子傳導性高等之點來看，矽酸鹽相宜為含有鋰之矽酸鹽相(以下，有時稱為矽酸鋰相)。

【0033】 矽酸鋰相是例如可用例如式： $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{2+z}$ ($0 < z < 2$)來表示。從穩定性、製作容易性、鋰離子傳導性等的觀點來看， z 宜滿足 $0 < z < 1$ 之關係，且較佳是 $z=1/2$ 。

【0034】 在矽氧化物相中分散有Si粒子之Si系材料是例如以通式 SiO_x (宜為 $0 < x < 2$ 之範圍，較佳為 $0.5 \leq x \leq 1.6$ 之範圍)來表示。碳相中分散有Si粒子之Si系材料是例如以通式 Si_xC_y (宜為 $0 < x \leq 1$ 以及 $0 < y \leq 1$ 之範圍)來表示。

【0035】 在Si系材料的表面亦可形成有已被導電性碳被覆之導電層。導電層可以用例如使用了乙炔、甲烷等之CVD法、將煤瀝青、石油瀝青、酚樹脂等和矽活性物質混合，並進行熱處理之方法等來形成。作為進行熱處理之熱處理裝置，可以使用例如熱風爐、熱壓機、燈具、護套加熱器(sheath heater)、陶瓷加熱器、旋轉窯(rotary kiln)等。又，亦可使用黏合材來使碳黑等之導電填料固著於Si系材料的粒子表面，藉此形成導電層。

【0036】以電池的高容量化之點來看，Si系材料的含量宜為例如相對於負極複合材層32的總質量，為5質量%以上。

【0037】負極活性物質除了碳材料、Si系材料以外，還可列舉例如Sn、包含Sn之合金、氧化錫等之Sn系材料、鈦酸鋰等之Ti系材料等，來作為可以用可逆的方式吸留、放出鋰離子之其他材料。

【0038】作為黏合劑，可列舉例如：聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(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、苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)、羧甲基纖維素(CMC)或其鹽、聚丙烯酸(PAA)或其鹽、聚乙烯醇(PVA)、聚氧化乙烯(PEO)等。

【0039】正極11具有正極芯體、與形成在正極芯體的表面之正極複合材層。正極複合材層宜形成在正極芯體的雙面。在正極芯體中，可以使用鋁等之在正極11的電位範圍內穩定的金屬的箔片、在表層配置有該金屬之薄膜等。正極複合材層包含例如正極活性物質、黏合劑、導電劑等。正極11可以藉由例如以下作法來製作：將包含正極活性物質、黏合劑、導電劑等之正極複合材漿料塗佈於正極芯體上，使塗膜乾燥後，進行軋延而將正極複合材層形成於正極芯體的雙面。

【0040】作為包含於正極複合材層之正極活性物質可以例示含有Co、Mn、Ni等的過渡金屬元素之鋰過渡金屬氧化物。鋰過渡金屬氧化物可為例如 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 、 LiMPO_4 、 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ (M；Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、B當中的至少1種， $0 < x \leq 1.2$ ， $0 < y \leq 0.9$ ， $2.0 \leq z \leq 2.3$)。這些可單獨使用1種，亦可混合複數種來使用。在可以謀求非水電解質二次電池的高容量化之點上，正極活性物質宜包含 Li_xNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ (M；Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、

Zn、Al、Cr、Pb、Sb、B當中的至少1種， $0 < x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.9$ 、 $2.0 \leq z \leq 2.3$)等之鋰鎳複合氧化物。在鋰過渡金屬氧化物的粒子表面亦可固著有氧化鎢、氧化鋁、含有鑷系元素的化合物等之無機物粒子等。

【0041】 作為包含於正極複合材層之導電劑，可以例示例如碳黑(CB)、乙炔黑(AB)、科琴碳黑、碳奈米管(CNT)、石墨烯、石墨等之碳材料等。作為包含於正極複合材層之黏合劑，可列舉和負極12的情況同樣的材料。

【0042】 對於分隔件13，可使用例如具有離子穿透性以及絕緣性之多孔性片材等。作為多孔性片材的具體例，可列舉微多孔薄膜、織布、不織布等。作為分隔件的材質，較理想的是聚乙烯、聚丙烯等的烯烴系樹脂、纖維素等。分隔件13亦可為具有纖維素纖維層以及烯烴系樹脂等之熱可塑性樹脂纖維層的積層體。又，亦可為包含聚乙烯層及聚丙烯層之多層分隔件，且亦可使用在分隔件13的表面塗佈有芳醯胺系樹脂、陶瓷等的材料之構成。

[實施例]

【0043】 以下，雖然藉由實施例來進一步說明本揭示，但是本揭示並不限定於這些實施例。

【0044】 <實施例1>

[正極之製作]

將100質量份之 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、1質量份之乙炔黑(AB)、與0.9質量份之聚偏二氟乙烯(PVDF)混合，並加入適量N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)，來調製出正極複合材漿料。其次，將正極複合材將料塗佈於厚度 $15 \mu\text{m}$ 之鋁箔的雙面，並使塗膜乾燥。然後，於已使用輥將塗膜軋延後，切斷成預定的電極尺寸，而製作出在正極芯體的雙面形成有正極複合材層之正極。在正極的長邊方向中央部不形成正極複合材層而設置露出了正極芯體之露出部，並將鋁製的正極引線熔接於該露出部。

【0045】 [負極之製作]

將92質量份之石墨粉末、6質量份之Si系材料、1質量份之羧甲基纖維素鈉(CMC-Na)、與1質量份之苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)的分散液(dispersion)混合，並加入適量水，來調製出負極複合材漿料。其次，將負極複合材漿料塗佈在厚度8 μm 之銅箔的雙面，並使塗膜乾燥。然後，於已使用輥將塗膜軋延後，切斷成預定的電極尺寸，而製作出在負極芯體的雙面形成有負極複合材層之負極。在負極的長邊方向兩端部不形成負極複合材層而設置露出了負極芯體之負極芯體露出部，並將鍍製的負極引線熔接於各負極芯體露出部。

【0046】 [電極體的製作]

隔著分隔件而將正極以及負極捲繞成漩渦狀而製作出捲繞型的電極體。電極體的捲繞數是以正極為基準而設為18次。又，負極的複合材非相向部是從非相向部的捲繞方向外端起朝向捲繞方向內側捲繞1.25圈。並且，負極的複合材非相向部與位於複合材非相向部的1圈外側的負極之間的複合材表面間距離的平均值為90 μm 。負極的複合材非相向部芯體間距離的算出方法是如同前述。又，在複合材非相向部中，將形成於朝向電極體的徑向方向內側之負極芯體的內周面上之負極複合材層的捲繞方向的長度(A)、與形成於朝向電極體的徑向方向外側之負極芯體的外周面上之負極複合材層的捲繞方向的長度(B)設為相同。

【0047】 [非水電解質的調製]

在將碳酸仲乙酯(EC)與碳酸二甲酯(DMC)以3：7之體積比混合而成之100質量份混合溶劑中，添加5質量份的伸乙烯基碳酸酯(VC)，並將六氟磷酸鋰(LiPF₆)以1.5莫耳/公升的濃度來溶解，藉此調製出非水電解質。

【0048】 [非水電解質二次電池的製作]

在上述電極體的上下分別配置絕緣板，並將電極體容置於罩殼本體內。分別將負極引線熔接於罩殼本體的底部，且將正極引線熔接於封口體。在罩殼本

體內注入非水電解質後，隔著墊片藉由封口體來將罩殼本體的開口部密封後，在60°C的恆溫槽靜置15小時，而製作出非水電解質二次電池。

【0049】 <實施例2>

除了將負極的複合材非相向部與位於複合材非相向部的1圈外側的負極之間的複合材表面間距離的平均值設為110 μm 以外，以和實施例1同樣的方法來製作出非水電解質二次電池。

【0050】 <實施例3>

除了將負極的複合材非相向部與位於複合材非相向部的1圈外側的負極之間的複合材表面間距離的平均值設為130 μm 以外，以和實施例1同樣的方法來製作出非水電解質二次電池。

【0051】 <實施例4>

除了將負極的複合材非相向部從非相向部的捲繞方向外端起朝向捲繞方向內側捲繞0.75圈以外，以和實施例1同樣的方法來製作出非水電解質二次電池。

【0052】 <實施例5>

除了將負極的複合材非相向部與位於複合材非相向部的1圈外側的負極之間的複合材表面間距離的平均值設為110 μm 、且將負極的複合材非相向部從非相向部的捲繞方向外端起朝向捲繞方向內側捲繞0.75圈以外，以和實施例1同樣的方法來製作出非水電解質二次電池。

【0053】 <實施例6>

除了將負極的複合材非相向部與位於複合材非相向部的1圈外側的負極之間的複合材表面間距離的平均值設為110 μm 、且將負極的複合材非相向部從非相向部的捲繞方向外端起朝向捲繞方向內側捲繞0.40圈以外，以和實施例1同樣的方法來製作出非水電解質二次電池。

【0054】 <實施例7>

除了將負極的複合材非相向部與位於複合材非相向部的1圈外側的負極之間的複合材表面間距離的平均值設為 $110\ \mu\text{m}$ 、且將負極的複合材非相向部從非相向部的捲繞方向外端起朝向捲繞方向內側捲繞0.30圈以外，以和實施例1同樣的方法來製作出非水電解質二次電池。

【0055】 <實施例8>

除了在複合材非相向部中，將形成於朝向電極體的徑向方向外側之負極芯體的外周面上之負極複合材層的捲繞方向的長度(B)，對形成於朝向電極體的徑向方向內側之負極芯體的內周面上之負極複合材層的捲繞方向的長度(A)之比值(B/A)設為0.67以外，以和實施例1同樣的方法來製作出非水電解質二次電池。

【0056】 <實施例9>

除了將負極的複合材非相向部從非相向部的捲繞方向外端起朝向捲繞方向內側捲繞0.75圈、且將形成於朝向電極體的徑向方向外側之負極芯體的外周面上之負極複合材層的捲繞方向的長度(B)，對形成於朝向電極體的徑向方向內側之負極芯體的內周面上之負極複合材層的捲繞方向的長度(A)之比值(B/A)設為0.67以外，以和實施例1同樣的方法來製作出非水電解質二次電池。

【0057】 <實施例10>

除了將負極的複合材非相向部與位於複合材非相向部的1圈外側的負極之間的複合材表面間距離的平均值設為 $110\ \mu\text{m}$ 、將負極的複合材非相向部從非相向部的捲繞方向外端起朝向捲繞方向內側捲繞0.75圈、且將形成於朝向電極體的徑向方向外側之負極芯體的外周面上之負極複合材層的捲繞方向的長度(B)，對形成於朝向電極體的徑向方向內側之負極芯體的內周面上之負極複合材層的捲繞方向的長度(A)之比值(B/A)設為0.67以外，以和實施例1同樣的方法來製作出非水電解質二次電池。

【0058】 <比較例1>

除了將Si系材料的添加量從6質量份替換為4質量份，並將負極的複合材非相向部與位於複合材非相向部的1圈外側的負極之間的複合材表面間距離的平均值設為 $60\ \mu\text{m}$ 以外，以和實施例1同樣的方法來製作出非水電解質二次電池。

【0059】 <比較例2>

除了將負極的複合材非相向部與位於複合材非相向部的1圈外側的負極之間的複合材表面間距離的平均值設為 $60\ \mu\text{m}$ 以外，以和實施例1同樣的方法來製作非水電解質二次電池。

【0060】 <比較例3>

除了將負極的複合材非相向部與位於複合材非相向部的1圈外側的負極之間的複合材表面間距離的平均值設為 $60\ \mu\text{m}$ 、且將負極的複合材非相向部從非相向部的捲繞方向外端起朝向捲繞方向內側捲繞0.75圈以外，以和實施例1同樣的方法來製作出非水電解質二次電池。

【0061】 <比較例4>

除了將負極的複合材非相向部與位於複合材非相向部的1圈外側的負極之間的複合材表面間距離的平均值設為 $60\ \mu\text{m}$ 、且將負極的複合材非相向部從非相向部的捲繞方向外端起朝向捲繞方向內側捲繞0.75圈以外，以和實施例1同樣的方法來製作出非水電解質二次電池。

【0062】 [電極體的捲芯部的真圓度]

將各實施例以及各比較例之非水電解質二次電池，使用X射線CT裝置(島津製作所製，SMX-225CT FPD HR)來進行電極體的捲繞中心附近的剖面觀察。並且，測定正極最內周1圈的長度(周長)、與被正極最內周包圍之面積，而計算出電極體的捲芯部的真圓度($4\pi \times \text{面積}/(\text{周長}^2)$)。

【0063】 [極板變形的評價]

將各實施例以及各比較例的非水電解質二次電池，於以0.3It的定電流進行充

電，直到電池電壓成為4.2V為止之後，以4.2V的定電壓進行充電，直到電流成為0.02It為止。之後，以1.0It的定電流進行放電，直到電池電壓成為2.7V為止。將此充放電設為1個循環，在各循環之間插入20分鐘的休止時間，並且進行了500個循環。將500個循環後的非水電解質二次電池以0.3It的定電流充電，直到電池電壓成為4.2V之後，以4.2V的定電壓進行充電，直到電流成為0.02It為止，來作為充電狀態。將此充電狀態的非水電解質二次電池，使用X射線CT裝置(島津製作所製，SMX-225CT FPD HR)來進行電極體的捲繞中心附近的剖面觀察。並且，如圖4所示，在正極與負極相向之處，對已確認到角度 θ 成為 150° 以下之極板(正極11以及負極12的至少一者)的變形(屈曲)的情況判定為有極板變形，並評價有無極板變形。評價之電池的個數是20個。

【0064】 將各實施例以及各比較例中的電極體的捲芯部的真圓度以及極板變形的評價結果彙整於表1。關於電極體的捲芯部的真圓度的評價結果，是以比較例1之電極體的捲芯部的真圓度作為基準(100%)，而將其他的實施例以及比較例相對地表示。

【0065】 [表1]

	複合材表面間距離的平均值	複合材非相向部的捲繞圈數	B/A [*]	Si系材料的含量	捲芯部的真圓度	極板變形的發生率
實施例1	90 μ m	1.25圈	1.0	6wt%	98%	3個/20個
實施例2	110 μ m	1.25圈	1.0	6wt%	98%	1個/20個
實施例3	130 μ m	1.25圈	1.0	6wt%	98%	0個/20個
實施例4	90 μ m	0.75圈	1.0	6wt%	96%	1個/20個
實施例5	110 μ m	0.75圈	1.0	6wt%	97%	0個/20個
實施例6	110 μ m	0.40圈	1.0	6wt%	93%	1個/20個
實施例7	110 μ m	0.30圈	1.0	6wt%	85%	1個/20個
實施例8	90 μ m	1.25圈	0.67	6wt%	98%	1個/20個
實施例9	90 μ m	0.75圈	0.67	6wt%	97%	0個/20個
實施例10	110 μ m	0.75圈	0.67	6wt%	97%	0個/20個
比較例1	60 μ m	1.25圈	1.0	4wt%	100%	8個/20個
比較例2	60 μ m	1.25圈	1.0	6wt%	99%	9個/20個
比較例3	60 μ m	0.75圈	1.0	6wt%	97%	8個/20個
比較例4	60 μ m	0.20圈	1.0	6wt%	82%	1個/20個

A：在複合材非相向部中，在負極芯體的內周面上形成之負極複合材層的捲繞方向的長度

B：在複合材非相向部中，在負極芯體的外周面上形成之負極複合材層的捲繞方向的長度。

【0066】 在比較例1中，雖然電極體的捲芯部具有較高的真圓度，但極板變形為高達8個/20個之發生率。另一方面，實施例1~10由於任一個，捲芯部的真圓度以比較例1為基準都是85%以上，因此也可說是可維持較高的真圓度。又，實施例1~10為任一個都是極板變形在3個/20個以下，是非常低的發生率。比較例2~3雖然可說是和實施例同樣地維持較高的真圓度，但極板變形為8個/20個以上而為高發生率。又，比較例4是捲芯部的真圓度以比較例1為基準，呈低於85%，不能說是維持較高的真圓度。從這些結果來看，負極是在電極體的捲

繞方向內端側具有隔著分隔件而未和正極相向之非相向部，前述非相向部具有複合材非相向部，前述複合材非相向部在前述負極芯體的至少一面從前述非相向部的捲繞方向外端起朝向捲繞方向內側形成有前述負極複合材層，藉由前述複合材非相向部與位於前述複合材非相向部的1圈外側的負極之間的複合材表面間距離的平均值為 $90\ \mu\text{m}$ 以上，而變得可既維持電極體的捲芯部的真圓度，並且抑制正極與負極相向之處的極板變形。

【0067】 [附記]

(1)

一種非水電解質二次電池，具有：電極體，將正極、與在負極芯體上形成有負極複合材層之負極隔著分隔件來捲繞而成；及非水電解質，

前述負極在前述電極體的捲繞方向內端側具有隔著前述分隔件而未和前述正極相向之非相向部，

前述非相向部具有在前述負極芯體的至少一面，從前述非相向部的捲繞方向向外端起朝向捲繞方向內側形成有前述負極複合材層之複合材非相向部，前述複合材非相向部與位於前述複合材非相向部的1圈外側的負極之間的複合材表面間距離的平均值為 $90\ \mu\text{m}$ 以上。

(2)

如上述(1)所記載之非水電解質二次電池，其中前述複合材非相向部是從前述非相向部的捲繞方向外端起朝向捲繞方向內側以0.4圈以上且0.8圈以下的範圍被捲繞。

(3)

如上述(1)或(2)所記載之非水電解質二次電池，其中在前述複合材非相向部中，形成於朝向前述電極體的徑向方向內側之前述負極芯體的內周面上之負極複合材層的捲繞方向的長度，是沿著前述複合材非相向部的捲繞方向為0.3圈以

上之長度，

形成於朝向前述電極體的徑向方向外側之前述負極芯體的外周面上之負極複合材層的捲繞方向的長度，是形成於前述負極芯體的內周面上之前述負極複合材層的捲繞方向的長度的 $2/3$ 以下。

(4)

如上述(1)~(3)中任一項所記載之非水電解質二次電池，其具有連接於前述電極體的捲繞方向內端側之前述負極芯體之負極引線。

(5)

如上述(1)~(4)中任一項所記載之非水電解質二次電池，其中前述負極複合材層包含Si系材料，

前述Si系材料的含量相對於前述負極複合材層的總質量為5質量%以上。

【符號說明】

【0068】

10:非水電解質二次電池

11:正極

12,12e:負極

12a:非相向部

12b:相向部

12c:複合材非相向部

12d:芯材非相向部

13:分隔件

14:電極體

15:電池罩殼

16:罩殼本體

17:封口體

18a,18b:絕緣板

19:正極引線

20a,20b:負極引線

21:伸出部

22:過濾器

23:下閥體

24:絕緣構件

25:上閥體

26:帽蓋

27:墊片

30:負極芯體

30a:內周面

30b:外周面

32,32a,32b:負極複合材層

A-A:線

D1,E1,E2,E3,E4,E5:點

θ :角度

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種非水電解質二次電池，具有：電極體，將正極、與在負極芯體上形成有負極複合材層之負極隔著分隔件來捲繞而成；及非水電解質，

前述負極在前述電極體的捲繞方向內端側具有隔著前述分隔件而未和前述正極相向之非相向部，

前述非相向部具有複合材非相向部，前述複合材非相向部在前述負極芯體的至少一面，從前述非相向部的捲繞方向外端起朝向捲繞方向內側形成有前述負極複合材層，前述複合材非相向部與位於前述複合材非相向部的1圈外側的負極之間的複合材表面間距離的平均值為 $90\ \mu\text{m}$ 以上。

【請求項2】 如請求項1之非水電解質二次電池，其中前述複合材非相向部是從前述非相向部的捲繞方向外端起朝向捲繞方向內側以0.4圈以上且0.8圈以下的範圍被捲繞。

【請求項3】 如請求項1或2之非水電解質二次電池，其中在前述複合材非相向部中，形成於朝向前述電極體的徑向方向內側之前述負極芯體的內周面上之負極複合材層的捲繞方向的長度，是沿著前述複合材非相向部的捲繞方向為0.3圈以上之長度，

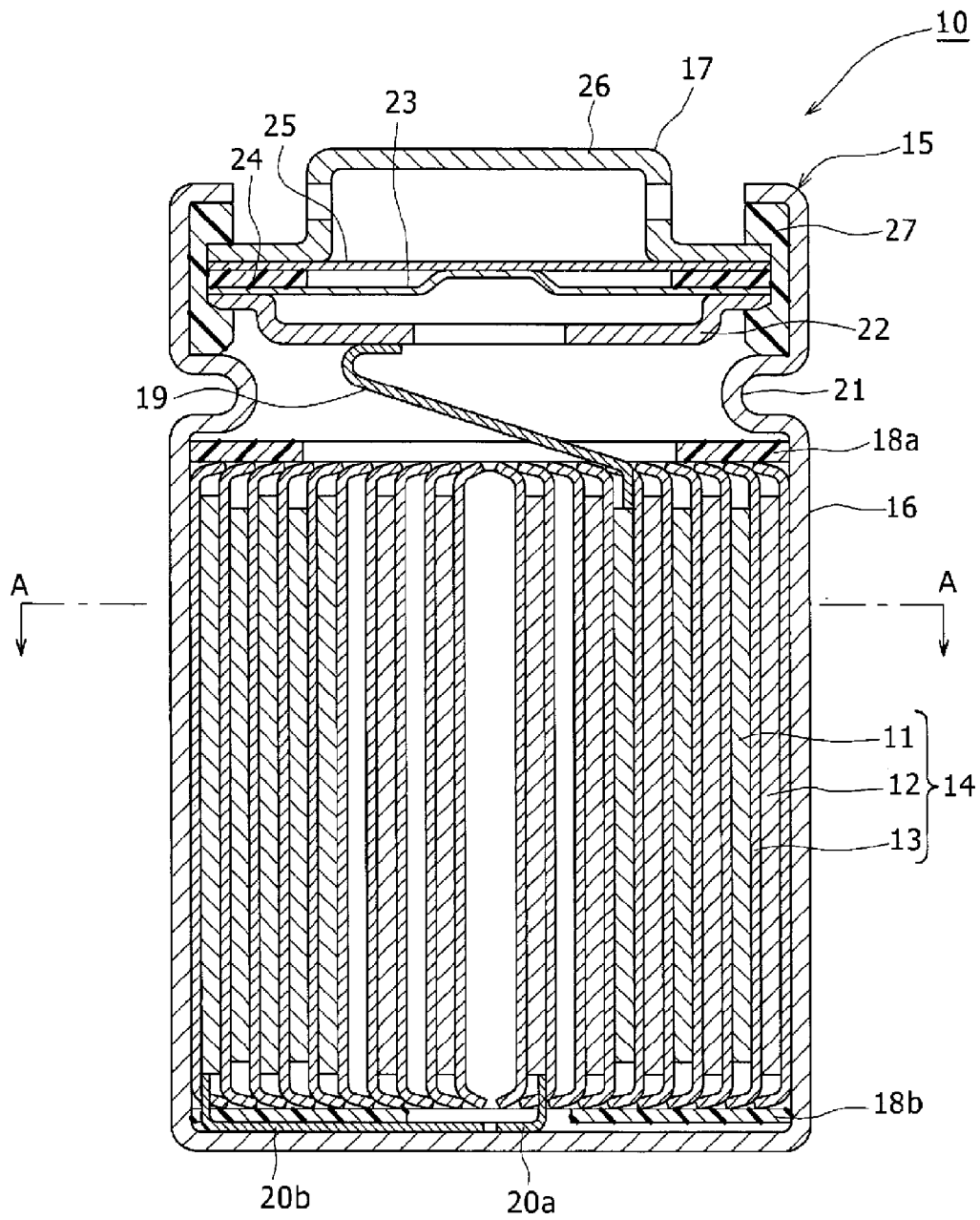
形成於朝向前述電極體的徑向方向外側之前述負極芯體的外周面上之負極複合材層的捲繞方向的長度，是形成於前述負極芯體的內周面上之前述負極複合材層的捲繞方向的長度的 $2/3$ 以下。

【請求項4】 如請求項1或2之非水電解質二次電池，其具有連接於前述電極體的捲繞方向內端側的前述負極芯體之負極引線。

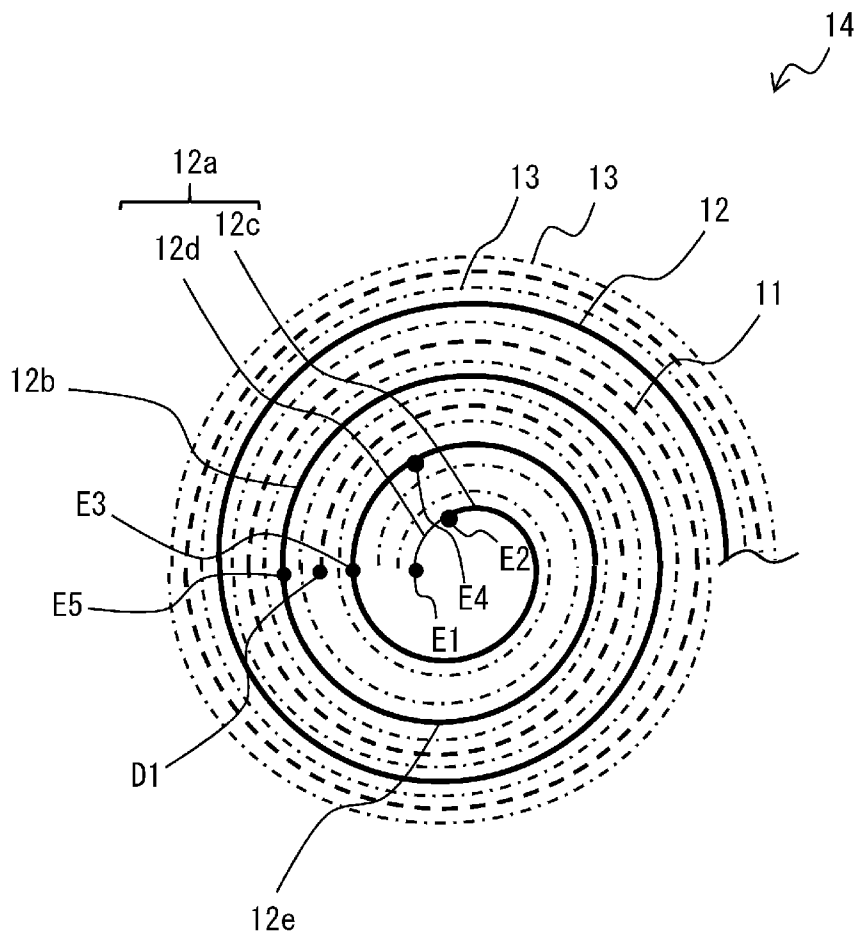
【請求項5】 如請求項1或2之非水電解質二次電池，其中前述負極複合材層包含Si系材料，

前述Si系材料的含量相對於前述負極複合材層的總質量為5質量%以上。

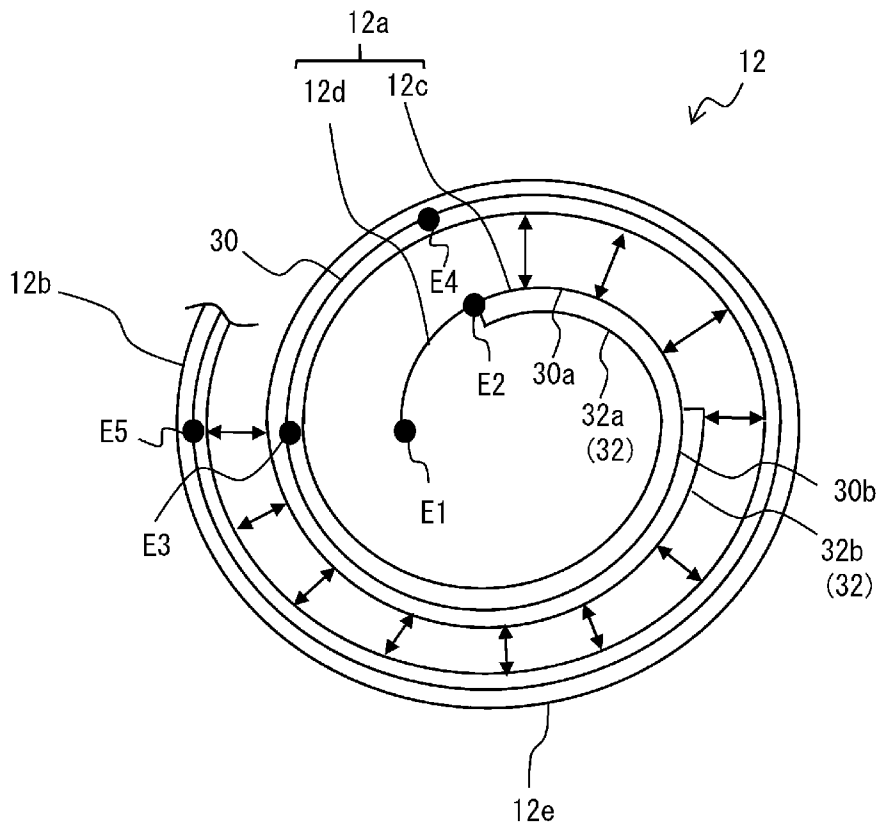
【發明圖式】



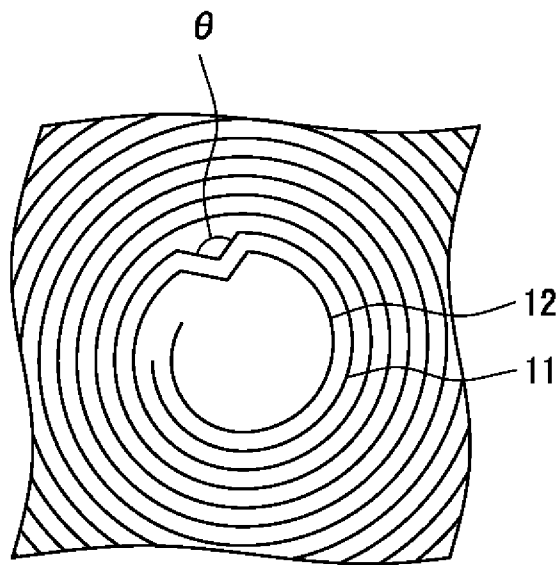
【圖1】



【圖2】



【圖3】



【圖4】