



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119156738 A

(43) 申请公布日 2024.12.17

(21) 申请号 202380041453.6

(22) 申请日 2023.05.22

(30) 优先权数据

2022-088617 2022.05.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.11.19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/018899 2023.05.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/234093 JA 2023.12.07

(71) 申请人 松下新能源株式会社

地址 日本

(72) 发明人 福田创太 笠松真治

(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 50/446 (2006.01)

H01M 10/0566 (2006.01)

H01M 10/0587 (2006.01)

H01M 50/434 (2006.01)

H01M 50/443 (2006.01)

H01M 50/451 (2006.01)

H01M 50/46 (2006.01)

H01M 50/463 (2006.01)

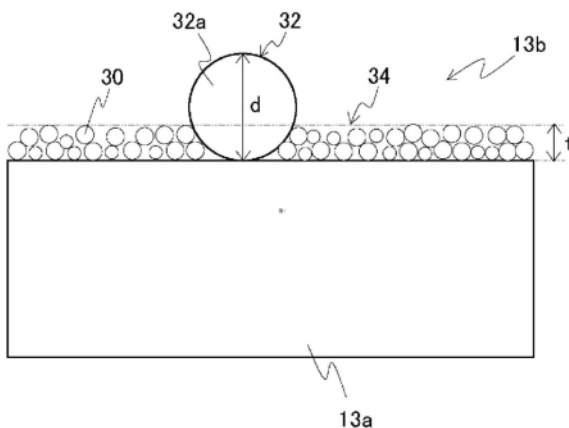
权利要求书1页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

非水电解质二次电池

(57) 摘要

本发明提供在抑制极板变形的同时提高了液体渗透性的非水电解质二次电池。作为本发明的一个方式的非水电解质二次电池具备正极与负极夹隔着间隔件卷绕而成的电极体、电解液、和收容电极体及电解液的外包装罐,间隔件具有基材层和形成于基材层的至少一个表面的填料层,填料层包含无机粒子和平均粒径大于无机粒子的树脂粒子,并且具有由所述树脂粒子形成的凸部,凸部从无机粒子层突出,该无机粒子层是填料层中的除凸部以外的、由无机粒子形成的层,在利用扫描电子显微镜观察填料层的表面的情况下,在 $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ 的区域中,检测出10个~35个形成凸部的树脂粒子。



1. 一种非水电解质二次电池，
其具备正极与负极夹隔着间隔件卷绕而成的电极体、电解液、和收容所述电极体及所述电解液的外包装罐，
所述间隔件具有基材层和形成于所述基材层的至少一个表面的填料层，
所述填料层包含无机粒子和平均粒径大于所述无机粒子的树脂粒子，并且具有由所述树脂粒子形成的凸部，
所述凸部从无机粒子层突出，该无机粒子层是所述填料层中的除所述凸部以外的、由所述无机粒子形成的层，
在利用扫描电子显微镜观察所述填料层的表面的情况下，在 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 的区域中，检测出10个~35个形成所述凸部的所述树脂粒子。
2. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池，其中，
所述树脂粒子的平均粒径比所述无机粒子层的厚度大 $1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 。
3. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池，其中，
所述无机粒子与所述基材层接触。
4. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池，其中，
所述树脂粒子与所述正极粘接。

非水电解质二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种非水电解质二次电池。

背景技术

[0002] 近年来,作为高输出功率、高能量密度的二次电池,广泛地利用非水电解质二次电池。在非水电解质二次电池中,经由电解液在一对极板(正极及负极)之间使锂离子等移动而进行充放电。在电极体中,正极与负极夹隔着间隔件相对置,间隔件将正极与负极相互隔离。间隔件有时在由多孔的聚烯烃等构成的基材层的表面具有以提高耐热性为目的的填料层。

[0003] 专利文献1中公开了如下的技术,在软包型的二次电池中,在与负极相对置的填料层中含有粒径不同的2种聚合物,使得填料层的表面不均匀。软包型的二次电池具有柔软性,有因充放电中的电极体的膨胀收缩而变形的情况。专利文献1中记载,通过使填料层的表面不均匀而产生空隙,通过使该空隙吸收充电时的负极的膨胀,能够抑制电极体的厚度的增加。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2021-501453号公报

发明内容

[0007] 但是,在将电极体收容于金属制的外包装体中的非水电解质二次电池中,在电极体伴随着充放电循环而膨胀时,从外包装体对电极体施加压力,有产生极板弯曲的极板变形的情况。由于极板变形可能成为内部短路的一个原因,因此极板变形的抑制是重要的课题。另外,间隔件具有保持电解液的功能,从提高二次电池的生产率的观点出发,要求液体渗透性的提高。专利文献1中公开的技术对于极板变形的抑制及液体渗透性的提高没有进行研究,仍有改良的余地。

[0008] 本发明的目的在于,提供在抑制极板变形的同时提高了液体渗透性的非水电解质二次电池。

[0009] 作为本发明的一个方式的非水电解质二次电池的特征在于,具备正极与负极夹隔着间隔件卷绕而成的电极体、电解液、和收容电极体及电解液的外包装罐,间隔件具有基材层和形成于基材层的至少一个表面的填料层,填料层包含无机粒子和平均粒径大于无机粒子的树脂粒子,凸部从无机粒子层突出,该无机粒子层是填料层中的除凸部以外的、由无机粒子形成的层,在利用扫描电子显微镜观察填料层的表面的情况下,在 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 的区域中,检测出10个~35个形成凸部的树脂粒子。

[0010] 根据本发明的非水电解质二次电池,能够在抑制极板变形的同时提高液体渗透性。由此,能够提高非水电解质二次电池的安全性及生产率。

附图说明

[0011] 图1是作为实施方式的一例的圆筒形的二次电池的纵向剖视图。

[0012] 图2是作为实施方式的一例的间隔件的剖视图。

[0013] 图3是用于说明极板的变形的评价方法的图。

具体实施方式

[0014] 以下,在参照附图的同时,对本发明的非水电解质二次电池的实施方式的一例进行详细说明。以下虽然例示出将电极体收容于圆筒形的外包装罐中的圆筒形的二次电池,然而外包装罐并不限于圆筒形,例如也可以是方形、纽扣形等。需要说明的是,在以下的说明中,具体的形状、材料、数值、方向等是用于使本发明的理解容易的例示,可以与非水电解质二次电池的规格匹配地适当变更。另外,在以下的说明中,在包含多个实施方式、变形例的情况下,从最初就设想为将它们的特征部分适当地组合使用。

[0015] 图1是作为实施方式的一例的圆筒形的二次电池10的纵向剖视图。图1所示的圆筒形的二次电池10在外包装罐15中收容有电极体14及电解液(未图示)。需要说明的是,以下为了说明的方便,将沿着外包装罐15的轴向的方向设为“纵向或上下方向”、将封口体16侧设为“上”、将外包装罐15的底部侧设为“下”而进行说明。

[0016] 作为电解液的非水溶剂(有机溶剂),可以使用碳酸酯类、内酯类、醚类、酮类、酯类等,这些溶剂可以混合使用2种以上。在混合使用2种以上的溶剂的情况下,优选使用包含环状碳酸酯和链状碳酸酯的混合溶剂。例如作为环状碳酸酯可以使用碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)等,作为链状碳酸酯可以使用碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)以及碳酸二乙酯(DEC)等。作为酯类,优选使用乙酸甲酯(MA)及丙酸甲酯(MP)等碳酸酯。非水溶剂可以含有将这些溶剂的氢原子的至少一部分用氟等卤素原子取代了的卤素取代物。作为卤素取代物,例如优选使用氟代碳酸亚乙酯(FEC)及氟代丙酸甲酯(FMP)等。作为电解液的电解质盐,可以使用 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、双(氟磺酰)亚胺锂、双(三氟甲磺酰)亚胺锂等及它们的混合物。电解质盐相对于非水溶剂的溶解量例如为0.5摩尔/升~2.0摩尔/升。

[0017] 电极体14具有带状的正极11与带状的负极12夹隔着间隔件13卷绕而成的卷绕型的结构。正极11、负极12以及间隔件13均为带状的长条体,通过卷绕成螺旋状而沿电极体14的径向交替地层叠。在电极体14中,正极11、负极12以及间隔件13例如被卷绕10圈到30圈。为了防止锂的析出,以比正极11大一圈的尺寸形成负极12。即,在长度方向及宽度方向(短边方向)比正极11更长地形成负极12。间隔件13被以比正极11及负极12大一圈的尺寸形成,并以夹持正极11的方式配置2片。在正极11的长度方向大致中央通过焊接等连接正极引线19,在负极12的卷绕内侧端部通过焊接等连接负极引线20。

[0018] 在电极体14的上下,分别配置有绝缘板17、18。图1所示的例子中,正极引线19穿过绝缘板17的贯穿孔向封口体16侧延伸,通过焊接等连接于封口体16的滤片22的下表面。二次电池10中,与滤片22电连接的作为封口体16的顶板的盖26成为正极端子。另一方面,负极引线20穿过绝缘板18的贯穿孔向外包装罐15的底部侧延伸,通过焊接等连接于外包装罐15的底部内表面。二次电池10中,外包装罐15成为负极端子。需要说明的是,在负极引线20被设置于卷绕外侧端部的情况下,负极引线20穿过绝缘板18的外侧向外包装罐15的底部侧延

伸,焊接于外包装罐15的底部内表面。

[0019] 如上所述,外包装罐15是轴向一侧开口的有底圆筒形状的金属制容器。在外包装罐15与封口体16之间设有衬垫27,确保电池内部的密闭性及外包装罐15与封口体16的绝缘性。在外包装罐15形成有侧面部的一部分向内侧鼓出而成的、支承封口体16的开槽部21。开槽部21优选沿着外包装罐15的圆周方向形成为环状,以其上表面支承封口体16。封口体16被利用开槽部21和啮紧于封口体16的外包装罐15的开口端部固定于外包装罐15的上部。

[0020] 封口体16具有从电极体14侧起依次层叠有滤片22、下阀体23、绝缘构件24、上阀体25以及盖26的结构。构成封口体16的各构件例如具有圆板形或环形,除去绝缘构件24以外的各构件相互电连接。下阀体23与上阀体25在各自的中央部连接,在各自的周缘部之间夹设有绝缘构件24。当电池中产生异常而使内压上升时,下阀体23以将上阀体25向盖26侧顶起的方式变形而断裂,由此阻断下阀体23与上阀体25之间的电流通路。当内压进一步上升时,上阀体25断裂,从盖26的开口部26a排出气体。

[0021] 以下,对构成电极体14的正极11、负极12以及间隔件13、特别是对间隔件13进行详述。

[0022] [正极]

[0023] 正极11具有正极集电体和形成于正极集电体的表面的正极合剂层。正极集电体可以使用铝等在正极的电位范围中稳定的金属的箔、在表层配置有该金属的膜等。正极集电体的厚度例如为 $10\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 。

[0024] 正极合剂层优选形成于正极集电体的两面。正极合剂层的厚度例如就正极集电体的单侧而言为 $10\mu\text{m} \sim 150\mu\text{m}$ 。正极合剂层例如包含正极活性物质、导电剂以及粘结剂。例如在正极集电体的两面涂布包含正极活性物质、导电剂、粘结剂等正极合剂浆料,使涂膜干燥后,使用辊等压延涂膜,由此可以制作正极。

[0025] 作为正极合剂层中含有的正极活性物质,可以例示出含有Co、Mn、Ni等过渡金属元素的锂过渡金属复合氧化物。锂过渡金属复合氧化物例如为 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为Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、B中的至少1种、 $0 < x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.9$ 、 $2.0 \leq z \leq 2.3$)。它们可以单独使用1种,也可以混合使用多种。

[0026] 从能够实现非水电解质二次电池的高容量化的方面考虑,正极活性物质优选包含锂镍复合氧化物。作为锂镍复合氧化物,可以例示出 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为Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、B中的至少1种、 $0 < x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.9$ 、 $2.0 \leq z \leq 2.3$)等。锂镍复合氧化物的Ni的含有率越高则容量越高。

[0027] 作为正极合剂层中含有的导电剂,例如可以举出炭黑(CB)、乙炔黑(AB)、科琴黑、碳纳米管(CNT)、石墨烯、石墨等碳系粒子等。它们可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0028] 作为正极合剂层中含有的粘结剂,例如可以举出聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)等氟系树脂、聚丙烯腈(PAN)、聚酰亚胺系树脂、丙烯酸系树脂、聚烯烃系树脂等。它们可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0029] [负极]

[0030] 负极12具有负极集电体和形成于负极集电体的表面的负极合剂层。负极集电体可以使用铜等在负极的电位范围中稳定的金属的箔、在表层配置有该金属的膜等。负极集电

体的厚度例如为 $5\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 。

[0031] 负极合剂层优选形成于负极集电体的两面。负极合剂层的厚度例如就负极集电体的单侧而言为 $10\mu\text{m} \sim 150\mu\text{m}$ 。负极合剂层例如包含负极活性物质以及粘结剂。例如在负极集电体的两面涂布包含负极活性物质、粘结剂等负极合剂浆料,使涂膜干燥后,使用辊等压延涂膜,由此可以制作负极。

[0032] 作为负极合剂层中含有的负极活性物质,只要是能够可逆地吸留、释放锂离子的物质,就没有特别限定,一般使用石墨等碳材料。石墨可以是鳞片状石墨、块状石墨、土状石墨等天然石墨、块状人造石墨、石墨化中间相碳微球等人造石墨中的任一者。

[0033] 作为负极活性物质,也可以使用Si、Sn等与Li合金化的金属、包含Si、Sn等的金属化合物、锂钛复合氧化物等。例如可以将以 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$)表示的含Si化合物、或以 $\text{Li}_{2y}\text{SiO}_{(2+y)}$ ($0 < y < 2$)表示的在锂硅酸盐相中分散有Si的微粒的含Si化合物等、与石墨并用。

[0034] 由于就含Si化合物而言由电池的充放电所致的膨胀收缩的比例大,因此在负极12包含含Si化合物的情况下,容易产生极板变形。由此,在负极12包含含Si化合物的情况下,后述的间隔件13的效果显著。

[0035] 作为负极合剂层中含有的粘结剂,例如可以举出苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)、丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)、羧甲基纤维素(CMC)或其盐、聚丙烯酸(PAA)或其盐(PAA-Na、PAA-K等、另外也可以是部分中和型的盐)、聚乙烯醇(PVA)等。它们可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0036] [间隔件]

[0037] 间隔件13将正极11与负极12相互隔离,抑制正极11与负极12接触而发生短路。图2是作为实施方式的一例的间隔件13的剖视图。图2所示的例子中,在间隔件13的上侧配置正极11,在下侧配置负极12。

[0038] 如图2所示,间隔件13具有基材层13a和形成于基材层13a的至少一个表面的填料层13b。本实施方式中,填料层13b与正极11相对置,基材层13a与负极12相对置。需要说明的是,并不限于该例子,也可以填料层13b与负极12相对置,基材层13a与正极11相对置。另外,间隔件13也可以在基材层13a的两面具有填料层13b。

[0039] 作为基材层13a,例如使用具有离子透过性及绝缘性的多孔片。作为多孔片的具体例子,可以举出微多孔薄膜、织布、无纺布等。基材层13a的材质没有特别限定,然而可以例示出聚乙烯、聚丙烯、聚乙烯与 α 烯烃的共聚物等聚烯烃、丙烯酸类树脂、聚苯乙烯、聚酯、纤维素、聚酰亚胺、聚苯硫醚、聚醚醚酮、氟树脂等。基材层13a可以为单层结构,也可以为多层结构。基材层13a的厚度优选为 $3\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$,更优选为 $5\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$ 。

[0040] 填料层13b包含无机粒子30和平均粒径大于无机粒子30的树脂粒子32。另外,填料层13b具有由树脂粒子32形成的凸部32a,凸部32a从填料层13b中的由无机粒子30形成的无机粒子层34突出。无机粒子层34是无机粒子30集合而形成的层,形成于填料层13b中的除去凸部32a以外的区域。图2中,无机粒子30在间隔件13的厚度方向上以大致2层层叠,然而并不限于该例子,无机粒子30也可以在间隔件13的厚度方向上仅存在1层,也可以以2层以上层叠。

[0041] 如图2所示,间隔件13的厚度方向上的树脂粒子32的粒径d大于无机粒子层34的厚

度 t 。由此,形成凸部32a的树脂粒子32的上部从无机粒子层34突出。树脂粒子32也可以与基材层13a接触。树脂粒子32的剖面可以为圆形,也可以为椭圆形。

[0042] 树脂粒子32的平均粒径(D50)优选比无机粒子层34的厚度 t 大 $1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 。若树脂粒子32的D50与无机粒子层34的厚度 t 的差为该范围,则由间隔件13带来的抑制极板变形的效果及提高液体渗透性的效果更加显著。无机粒子30的D50例如为 $0.3\mu\text{m} \sim 0.8\mu\text{m}$ 。本说明书中,平均粒径(D50)意指在体积基准的粒度分布中频率的累积从粒径的小的一方算起达到50%的粒径,也被称作中位直径。无机粒子的粒度分布可以使用激光衍射式的粒度分布测定装置(例如Microtrac Bel公司制、MT3000II)以水作为分散介质来测定。

[0043] 在利用扫描电子显微镜(SEM、例如Hitachi High-Tech公司制的SU8220)观察填料层13b的表面的情况下,在 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 的区域中,检测出10个 \sim 35个形成凸部32a的树脂粒子32。由此,能够缓解对二次电池10进行充放电时的因正极11及负极12的膨胀收缩而产生的内部应力,因此能够抑制极板变形。此处,所谓极板变形,是指一对极板(正极11及负极12)中的至少一者发生弯曲。

[0044] 若所检测出的形成凸部32a的树脂粒子的个数少于10个,则不会充分地体现出抑制极板变形的效果。另外,若所检测出的形成凸部32a的树脂粒子32的个数多于35个,则液体渗透性不会充分地提高。

[0045] 凸部32a例如只要具有能够利用将填料层13b的表面放大为1000倍而进行的SEM观察来检测出的程度的大小即可。观察填料层13b的表面中的 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 的区域,计数形成凸部32a的树脂粒子32的个数。对不同的3个区域进行观察,将各个区域中检测出的个数的平均值设为形成凸部32a的树脂粒子32在每单位规定面积($100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$)中的个数。

[0046] 作为树脂粒子32的材质,例如可以举出包含丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸-2-乙基己酯之类的烯属不饱和羧酸烷基酯的丙烯酸类树脂、包含丙烯腈之类的含氰基烯属不饱和单体的树脂、包含丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸之类的烯属不饱和羧酸及其盐的树脂等。

[0047] 树脂粒子32具有与正极11的粘接性,在二次电池10中,树脂粒子32优选与正极粘接。通过将树脂粒子32与正极11粘接,在电极体14因充放电而膨胀时,抑制电极体14的内部应力的效果更加显著。树脂粒子32例如在保持电解液时显现出对正极11的粘接性。

[0048] 作为无机粒子30,例如可以举出金属氧化物粒子、金属氮化物粒子、金属氟化物粒子、金属碳化物粒子等。作为金属氧化物粒子,例如可以举出氧化铝、氧化钛、氧化镁、氧化锆、氧化镍、氧化硅、氧化锰等。作为金属氮化物粒子,例如可以举出氮化钛、氮化硼、氮化铝、氮化镁、氮化硅等。作为金属氟化物粒子,例如可以举出氟化铝、氟化锂、氟化钠、氟化镁、氟化钙、氟化钡等。作为金属碳化物粒子,例如可以举出碳化硅、碳化硼、碳化钛、碳化钨等。另外,无机粒子30也可以为沸石($M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$,M为金属元素、n为M的价数、 $x \geq 2$ 、 $y \geq 0$)等多孔铝硅酸盐、滑石($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$)等层状硅酸盐、钛酸钡($BaTiO_3$)、钛酸锶($SrTiO_3$)等矿物等。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0049] 填料层13b可以进一步包含粘结剂。粘结剂具有对作为填料的无机粒子30及树脂粒子32将各个填料之间以及将填料与基材层粘接的功能。粘结剂优选为高分子材料,例如可以例示出聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)等氟系树脂、聚酰亚胺系树脂、聚酰胺系树脂、丙烯酸系树脂、聚烯烃系树脂、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、丙烯腈-丁二烯橡胶

(NBR)、羧甲基纤维素(CMC)或其盐、聚丙烯酸(PAA)或其盐、聚乙烯醇(PVA)等。它们可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0050] 在填料层13b中,在将无机粒子30的含量设为100质量份的情况下,树脂粒子32的含量例如为1质量份~10质量份,粘结剂的含量例如为1质量份~10质量份。

[0051] 实施例

[0052] 以下,利用实施例对本发明进一步进行说明,然而本发明并不限于这些实施例。

[0053] <实施例>

[0054] [正极的制作]

[0055] 作为正极活性物质,使用以 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 表示的含有铝的镍钴酸锂。将100质量份的正极活性物质、1质量份的乙炔黑(AB)和0.9质量份的聚偏二氟乙烯(PVDF)混合,加入适量的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),制备出正极合剂浆料。然后,将该正极合剂浆料涂布于由厚度 $15\mu\text{m}$ 的铝箔制成的带状的正极集电体的两面,干燥后,进行压延,切割为规定的极板尺寸,制作出在正极集电体的两面形成有正极合剂层。在正极的长度方向的大致中央部,设置不存在合剂层而露出了集电体表面的正极露出部,将铝制的正极引线焊接于正极露出部。

[0056] [负极的制作]

[0057] 将95质量份的石墨、5质量份的Si氧化物(SiO)、1质量份的羧甲基纤维素钠(CMC-Na)和1质量份的苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)混合,加入适量水,制备出负极合剂浆料。然后,将该负极合剂浆料涂布于由厚度 $8\mu\text{m}$ 的铜箔制成的带状的负极集电体的两面,干燥后,进行压延,切割为规定的极板尺寸,制作出在负极集电体的两面形成有负极合剂层的负极。在负极的卷绕内侧端部,设置不存在合剂层而露出了集电体表面的负极露出部,将镍制的负极引线焊接于负极露出部。

[0058] [间隔件的制作]

[0059] 作为基材层,使用厚度 $12\mu\text{m}$ 的聚乙烯制的多孔基材。将平均粒径(D50)为 $0.7\mu\text{m}$ 的作为无机粒子的氧化铝($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)粒子、D50为 $4\mu\text{m}$ 的作为树脂粒子的丙烯酸类树脂粒子和丙烯酸酯系粘结剂乳液以100:2:3的固体成分质量比混合后,加入适量水,使得固体成分浓度为10质量%,制备出分散液。将该分散液使用微型凹版涂布机涂布于作为基材层的多孔基材的表面的全部区域。其后,在 50°C 的烘箱中加热4小时而使涂膜干燥,形成具有从由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 形成的厚度 $3\mu\text{m}$ 的无机粒子层的表面突出丙烯酸类树脂粒子而得的凸部的填料层。使用扫描电子显微镜(株式会社Hitachi High-Tech制、SU8220)的观察的结果是,形成凸部的树脂粒子在每单位规定面积($100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$)中的个数为10个。

[0060] [电解液的制备]

[0061] 向将碳酸亚乙酯(EC)与碳酸二甲酯(DMC)以3:7的体积比混合而得的混合溶剂100质量份中,添加5质量份的碳酸亚乙烯酯(VC),在所得的溶液中以1.5摩尔/升的浓度溶解六氟化磷酸锂(LiPF_6),由此制备出电解液。

[0062] [二次电池的制作]

[0063] 夹隔着间隔件将正极与负极卷绕成螺旋状而制作出卷绕型的电极体。此时,使得间隔件的填料层与正极相对置。在上述电极体的上下分别配置绝缘板,将电极体收容于外包装罐内。分别将负极引线焊接于有底圆筒形状的外包装罐的底部,将正极引线焊接于封

口体。向外包装罐内注入电解液后,夹隔着衬垫利用封口体将外包装罐的开口部密封,在60℃的恒温槽中静置15小时而制作出非水电解质二次电池。所制作的二次电池的容量为4600mAh。

[0064] [液体渗透性的评价]

[0065] 在上述的二次电池的制作中的向外包装罐内注入电解液时,进行液体渗透性的评价。测定将电解液从电池的开口部注入后到残留于电极体的上部的电解液向电极体渗透以目视消失为止的时间,将该时间设为液体渗透性的指标。

[0066] [极板变形的评价]

[0067] 将上述二次电池以1380mA (0.3It)的恒电流进行充电至电池电压为4.2V后,以4.2V的恒电压进行充电至电流为92mA (0.02It)。其后,以4600mA (1.0It)的恒电流进行放电至电池电压为2.7V。对于该充放电循环,边在各循环之间插入20分钟的休止时间,边进行500个循环。将500个循环后的非水电解质二次电池以1380mA (0.3It)的恒电流充电至电池电压为4.2V后,以4.2V的恒电压进行充电至电流为92mA (0.02It)而设为充电状态。对该充电状态的非水电解质二次电池使用X射线CT装置(岛津制作所公司制、SMX-225CT FPD HR)进行电极体的卷绕中心附近的剖面观察。如图3所示,在确认有角度 θ 为150°以下的极板(正极及负极中的至少一者)的变形(弯曲)的情况下判定为有极板变形而评价了极板变形。

[0068] <实施例2>

[0069] 除了在间隔件的制作中将丙烯酸类树脂粒子相对于 α -Al₂O₃粒子100质量份的混合比率变更为3质量份以外,与实施例1同样地制作出二次电池,并进行了评价。SEM观察的结果是,形成凸部的树脂粒子在每单位规定面积(100 μ m \times 100 μ m)中的个数为18个。

[0070] <实施例3>

[0071] 除了在间隔件的制作中将丙烯酸类树脂粒子相对于 α -Al₂O₃粒子100质量份的混合比率变更为6质量份以外,与实施例1同样地制作出二次电池,并进行了评价。SEM观察的结果是,形成凸部的树脂粒子在每单位规定面积(100 μ m \times 100 μ m)中的个数为35个。

[0072] <实施例4>

[0073] 除了在间隔件的制作中取代D50为4 μ m的丙烯酸类树脂粒子而使用D50为6 μ m的丙烯酸类树脂粒子、将丙烯酸类树脂粒子相对于 α -Al₂O₃粒子100质量份的混合比率变更为5质量份以外,与实施例1同样地制作出二次电池,并进行了评价。SEM观察的结果是,形成凸部的树脂粒子在每单位规定面积(100 μ m \times 100 μ m)中的个数为25个。

[0074] <比较例1>

[0075] 除了在间隔件的制作中取代D50为4 μ m的丙烯酸类树脂粒子而使用D50为6 μ m的丙烯酸类树脂粒子、将丙烯酸类树脂粒子相对于 α -Al₂O₃粒子100质量份的混合比率变更为3质量份以外,与实施例1同样地制作出二次电池,并进行了评价。SEM观察的结果是,形成凸部的树脂粒子在每单位规定面积(100 μ m \times 100 μ m)中的个数为5个。

[0076] <比较例2>

[0077] 除了在间隔件的制作中取代D50为4 μ m的丙烯酸类树脂粒子而使用D50为1 μ m的丙烯酸类树脂粒子、将丙烯酸类树脂粒子相对于 α -Al₂O₃粒子100质量份的混合比率变更为2质量份以外,与实施例1同样地制作出二次电池,并进行了评价。SEM观察的结果是,形成凸部的树脂粒子在每单位规定面积(100 μ m \times 100 μ m)中的个数为8个。

[0078] <比较例3>

[0079] 除了在间隔件的制作中将丙烯酸类树脂粒子相对于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子100质量份的混合比率变更为10质量份以外,与实施例1同样地制作出二次电池,并进行了评价。SEM观察的结果是,形成凸部的树脂粒子在每单位规定面积($100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$)中的个数为46个。

[0080] 将实施例及比较例的二次电池的评价结果记载于表1中。液体渗透性以将使用成为标准的间隔件时的时间设为100的相对值表示。另外,表1中还同时记载有丙烯酸类树脂粒子的D50、丙烯酸类树脂粒子相对于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子100质量份的混合比率以及形成凸部的树脂粒子在每单位规定面积($100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$)中的个数。

[表1]

	树脂粒子		形成凸部的 树脂粒子的个数 [个]	注液性	极板变形
	D50 [μm]	相对于100质量份的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的混合比率 [质量份]			
[0081] 实施例 1	4	2	10	94	无
实施例 2	4	3	18	92	无
实施例 3	4	6	35	93	无
实施例 4	6	5	25	92	无
比较例 1	6	3	5	95	有
比较例 2	1	2	8	100	有
比较例 3	4	10	46	105	无

[0082] 实施例的二次电池没有确认到极板变形,液体渗透性也良好。另一方面,比较例1及2的二次电池确认有极板变形,比较例3的二次电池的液体渗透性差。由此可知,通过以使形成凸部的树脂粒子在每单位规定面积($100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$)中的个数为10个~35个的方式使填料层包含树脂粒子,在抑制极板变形的同时,液体渗透性提高。

[0083] 本发明可以利用以下的实施方式进一步说明。

[0084] 构成1:

[0085] 一种非水电解质二次电池,其具备正极与负极夹隔着间隔件卷绕而成的电极体、电解液、和收容上述电极体及上述电解液的外包装罐,

[0086] 上述间隔件具有基材层和形成于上述基材层的至少一个表面的填料层,

[0087] 上述填料层包含无机粒子和粒径大于上述无机粒子的树脂粒子,并且具有由树脂粒子形成的凸部,

[0088] 凸部从无机粒子层突出,该无机粒子层是所述填料层中的除凸部以外的、由所述无机粒子形成的层,

[0089] 在利用扫描电子显微镜观察上述填料层的表面的情况下,在 $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ 的区域中,检测出10个~35个形成上述凸部的上述树脂粒子。

[0090] 构成2:

[0091] 根据构成1中记载的非水电解质二次电池,其中,上述树脂粒子的平均粒径比上述无机粒子层的厚度大 $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 。

[0092] 构成3:

[0093] 根据构成1或2中记载的非水电解质二次电池,其中,上述无机粒子与上述基材层接触。

[0094] 构成4:

[0095] 根据构成1~3中任一项记载的非水电解质二次电池,其中,上述树脂粒子与上述正极粘接。

[0096] 附图标记说明

[0097] 10 二次电池,11 正极,12 负极,13 间隔件,13a 基材层,13b 填料层,14 电极体,15 外包装罐,16 封口体,17、18 绝缘板,19 正极引线,20 负极引线,21 开槽部,22 滤片,23 下阀体,24 绝缘构件,25 上阀体,26 盖,26a 开口部,27 衬垫,30 无机粒子,32 树脂粒子,34 无机粒子层。

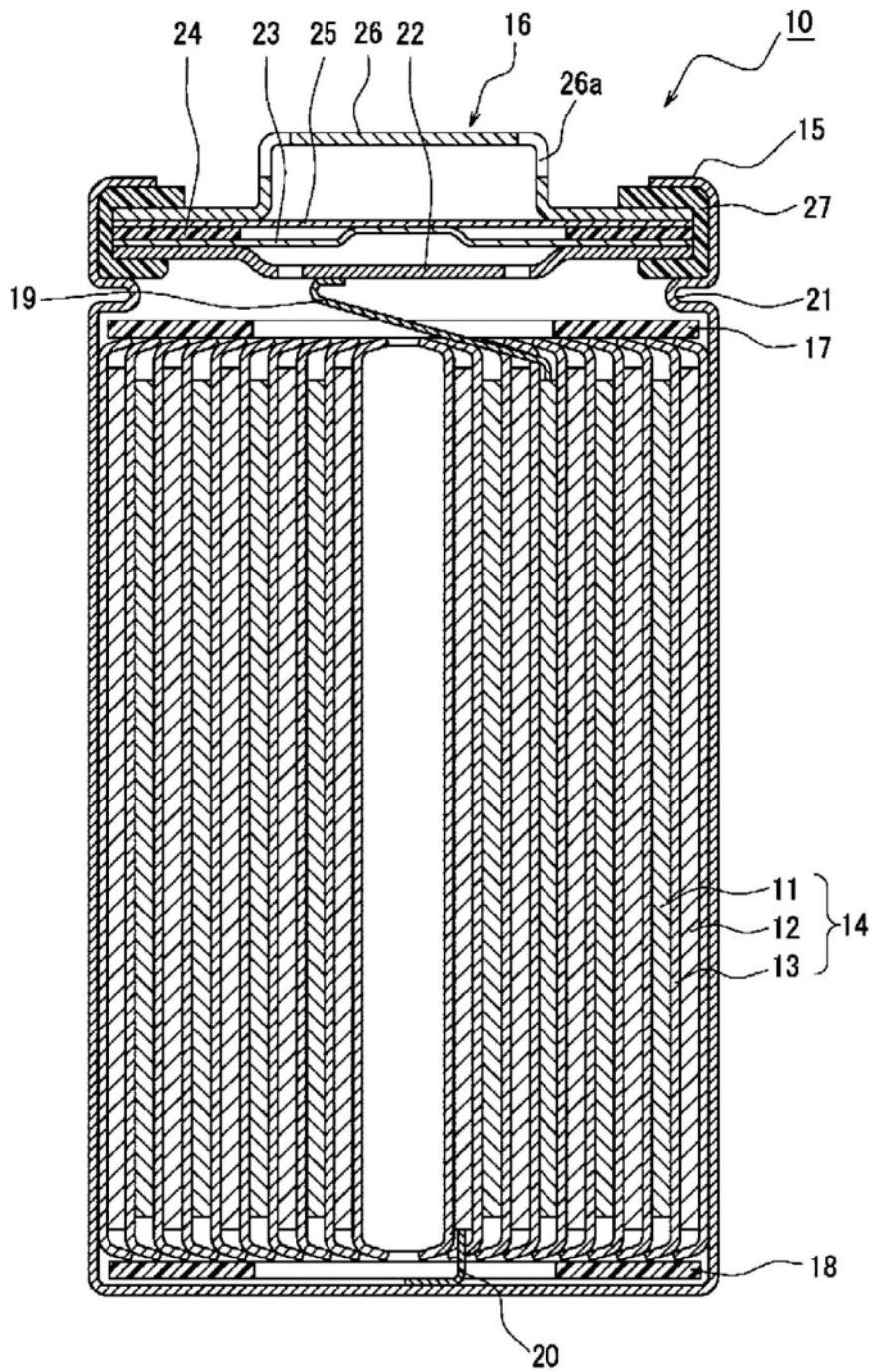


图1

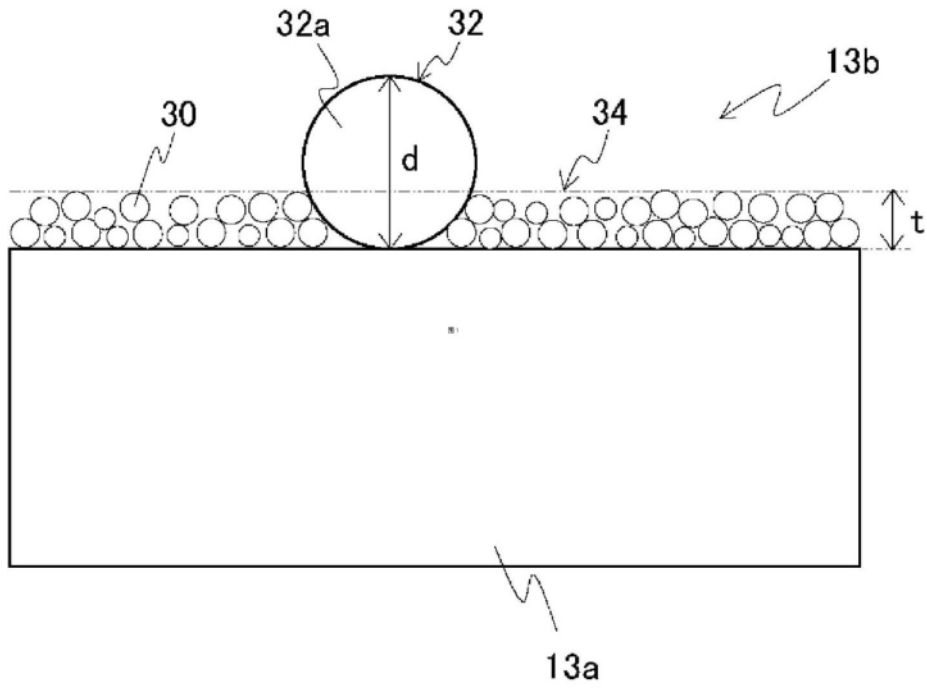


图2

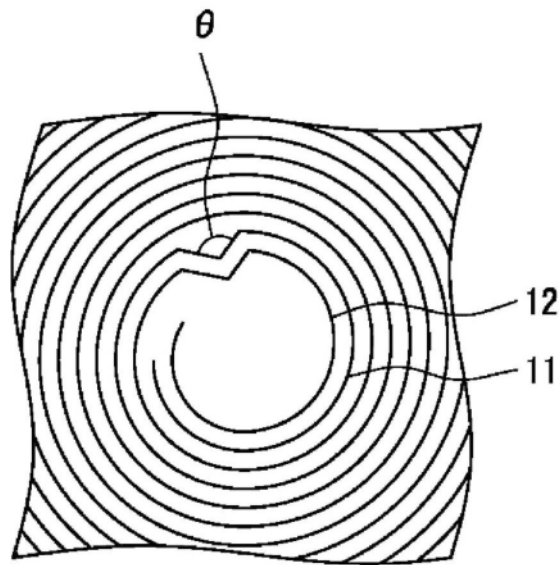


图3