



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102197511 A

(43) 申请公布日 2011. 09. 21

(21) 申请号 201080003022. 3

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

(22) 申请日 2010. 07. 06

代理人 陈建全

(30) 优先权数据

2009-178596 2009. 07. 31 JP

(51) Int. Cl.

H01M 2/16(2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 04. 25

H01M 10/0587(2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2010/004395 2010. 07. 06

(87) PCT申请的公布数据

W02011/013300 JA 2011. 02. 03

(71) 申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 中桐康司 柴野靖幸 立石沙织里

山本典博

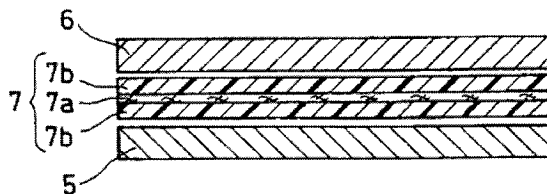
权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 3 页

(54) 发明名称

非水电解质二次电池及其制造方法

(57) 摘要

本发明的非水电解质二次电池具备:将包含长条的正极集电体和在上述正极集电体的表面上附着正极活性物质层的正极、包含长条的负极集电体和在上述负极集电体的表面上附着负极活性物质层的负极、以及使所述正极和所述负极之间隔离的隔膜卷绕成螺旋状而成的电极组;以及非水电解质;其中,所述隔膜具有:包含耐热性树脂的耐热性多孔膜、覆盖所述耐热性多孔膜的在正极一侧的整个面的第1聚烯烃多孔膜、和覆盖所述耐热性多孔膜的在负极一侧的整个面的第2聚烯烃多孔膜,所述耐热性树脂的熔点或者热变形温度比所述第1聚烯烃多孔膜和所述第2聚烯烃多孔膜中所包含的聚烯烃的熔点或热变形温度更高,所述耐热性多孔膜具有1~16μm的厚度,所述第1聚烯烃多孔膜具有2~17μm的厚度,所述第2聚烯烃多孔膜具有2~17μm的厚度,所述隔膜具有5~35μm的厚度。



1. 一种非水电解质二次电池,其具备:将包含长条的正极集电体和在上述正极集电体的表面上附着的正极活性物质层的正极、包含长条的负极集电体和在上述负极集电体的表面上附着的负极活性物质层的负极、以及使所述正极和所述负极之间隔离的隔膜卷绕成螺旋状而成的电极组;以及非水电解质;

其中,所述隔膜具有:包含耐热性树脂的耐热性多孔膜、覆盖所述耐热性多孔膜的在正极一侧的整个面的第1聚烯烃多孔膜、和覆盖所述耐热性多孔膜的在负极一侧的整个面的第2聚烯烃多孔膜,

所述耐热性树脂的熔点或者热变形温度比所述第1聚烯烃多孔膜和所述第2聚烯烃多孔膜中所包含的聚烯烃的熔点或热变形温度更高,

所述耐热性多孔膜具有 $1 \sim 16 \mu\text{m}$ 的厚度,所述第1聚烯烃多孔膜具有 $2 \sim 17 \mu\text{m}$ 的厚度,所述第2聚烯烃多孔膜具有 $2 \sim 17 \mu\text{m}$ 的厚度,所述隔膜具有 $5 \sim 35 \mu\text{m}$ 的厚度。

2. 如权利要求1所述的非水电解质二次电池,其中,所述电极组不具备卷芯。

3. 如权利要求1或2所述的非水电解质二次电池,其中,所述第1聚烯烃多孔膜和所述第2聚烯烃多孔膜的表面分别具有 $0.09 \sim 0.17$ 的静摩擦系数。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的非水电解质二次电池,其中,所述耐热性树脂的热变形温度为 260°C 以上。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的非水电解质二次电池,其中,所述耐热性树脂为选自芳族聚酰胺、聚酰亚胺以及聚酰胺酰亚胺中的至少一种。

6. 如权利要求1~5中任一项所述的非水电解质二次电池,其中,所述耐热性多孔膜还包含无机填料。

7. 如权利要求1~6中任一项所述的非水电解质二次电池,其中,所述第1聚烯烃多孔膜由一层多孔聚丙烯层构成。

8. 如权利要求1~7中任一项所述的非水电解质二次电池,其中,所述第2聚烯烃多孔膜由一层多孔聚乙烯层构成。

9. 如权利要求1~8中任一项所述的非水电解质二次电池,其中,所述第1聚烯烃多孔膜由多个多孔聚烯烃层构成,并且最表层为多孔聚丙烯层。

10. 如权利要求1~7以及9中任一项所述的非水电解质二次电池,其中,所述第2聚烯烃多孔膜由多个多孔聚烯烃层构成,并且最表层为多孔聚乙烯层。

11. 一种非水电解质二次电池的制造方法,其包括:

准备隔膜,该隔膜具有:包含耐热性树脂的耐热性多孔膜、覆盖所述耐热性多孔膜的一个面的整面的第1聚烯烃多孔膜、和覆盖所述耐热性多孔膜的另一个面的整面的第2聚烯烃多孔膜,所述耐热性树脂的熔点或者热变形温度比所述第1聚烯烃多孔膜和所述第2聚烯烃多孔膜中所包含的聚烯烃的熔点或热变形温度更高,所述耐热性多孔膜具有 $1 \sim 16 \mu\text{m}$ 的厚度,所述第1聚烯烃多孔膜具有 $2 \sim 17 \mu\text{m}$ 的厚度,所述第2聚烯烃多孔膜具有 $2 \sim 17 \mu\text{m}$ 的厚度,所述隔膜整体的厚度为 $5 \sim 35 \mu\text{m}$;

准备包含长条的正极集电体和在上述正极集电体的表面上附着的正极活性物质层的正极、和包含长条的负极集电体和在上述负极集电体的表面上附着的负极活性物质层的负极;

在用一对卷芯夹持所述隔膜的长度方向上的一个端部的状态下,将所述正极、所述负

极和以使所述正极与所述负极之间隔离的方式配置的所述隔膜卷绕成螺旋状,从而形成电极组,其中,所述隔膜的所述第 1 聚烯烃多孔膜配置在正极一侧,所述第 2 聚烯烃多孔膜配置在负极一侧;

从所述电极组中拔出所述卷芯;以及

将所述电极组与非水电解质一同收纳在电池壳中。

非水电解质二次电池及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及降低制造时的不良情况、且能够以高生产率制造的非水电解质二次电池。具体而言,涉及一种抑制了与从电极组中拔出卷芯相伴随的隔膜的损伤等所导致的不不良情况的非水电解质二次电池。

背景技术

[0002] 以锂离子二次电池为代表的非水电解质二次电池具有大的能量密度。但是,伴随外部短路、过充电等误使用,电池温度急剧上升,因此需要充分地确保安全性。为了确保安全性,除了利用 PTC(Positive Temperature Coefficient:正温度特性)元件和 SU 电路(保护电路)等安全机构的情况以外,还具有利用构成隔膜的树脂的软化或者熔融特性的情况等。

[0003] 在作为隔膜广泛使用的聚烯烃多孔膜中,电池温度上升至一定温度时,聚烯烃软化,由此导致膜的细孔堵塞。因此,离子传导性消失,电池反应停止。将这样的功能称为关闭功能。但是,在关闭后电池温度也上升的情况下,产生聚烯烃熔融的熔化(melt down),结果在正负极之间引起短路。

[0004] 关闭以及熔化二者均是由构成隔膜的树脂的软化或者熔融特性引起。因此,在提高关闭功能的同时,难以有效防止熔化。例如,从关闭功能的观点出发,在提高隔膜的热熔融性时,熔化温度也降低。

[0005] 为了解决这样的问题,提出了使用组合有聚烯烃多孔膜和耐热性层的复合膜作为隔膜。

[0006] 例如,专利文献 1 使用具有包含聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺或芳族聚酰胺等的多孔耐热层和包含聚乙烯的关闭层的复合膜作为隔膜。该隔膜具有中间层为聚乙烯、正极一侧为聚丙烯、负极一侧为耐热层这样的三层结构。在专利文献 1 中提出了利用这样的结构使安全性提高。

[0007] 专利文献 2 提出了下述方案:利用包含聚乙烯的中间层和在该中间层的两面上的耐热层这样的三层结构的隔膜来抑制关闭时的收缩,从而提高安全性。

[0008] 另一方面,大多数非水电解质二次电池使用分别将长条的正极、负极以及隔膜卷绕成螺旋状而成的电极组。在这样的电极组的卷绕开始的部分存在重叠的 2 张隔膜,而不存在正极以及负极。卷绕是在用一对卷芯夹持 2 张隔膜的状态下开始进行的。电极组形成后,将卷绕开始的部分的隔膜的夹持放松,拔出卷芯。但是,在拔出卷芯时,隔膜有时出现偏移(错位),结果在制品中,发生电流的泄漏,产生制品不良。

[0009] 为了抑制这样的隔膜偏移,专利文献 3 提出了在聚烯烃隔膜的卷绕开始部分设置滑动性好的树脂层。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献 1:日本特开 2006-164873 号公报

[0013] 专利文献 2 :日本特开 2007-324073 号公报

[0014] 专利文献 3 :日本特开 2008-108492 号公报

发明内容

[0015] 发明所要解决的课题

[0016] 在专利文献 1 以及 2 中,多孔耐热层位于隔膜的最表层。多孔耐热层的硬度以及摩擦系数高,滑动性也低。构成螺旋状的电极组时,这样的多孔耐热层与卷芯相接触,因此在卷绕后难以顺畅地拔出卷芯。在卷芯的拔出性低的情况下,卷绕开始部分的隔膜偏移或者损伤。

[0017] 专利文献 1 的隔膜中,由于在单侧的最表层配置多孔耐热层,因此层结构的平衡差。因而,在卷绕时,有时引起卷绕偏移。这样的卷绕偏移对电池特性以及电池的安全性等产生影响。而且,在组装电池时的电流泄漏检查中也成为使不良率提高的重要原因。

[0018] 在专利文献 3 中,由于仅使用聚烯烃隔膜,因此耐热性不充分。另外,因为仅对卷绕开始部分赋予滑动性,所以需要正确地进行隔膜之间的位置对齐、以及隔膜与正极和/或负极的位置对齐。因此,生产率以及成品率降低,成本上升。

[0019] 本发明是鉴于上述问题而完成的,提供一种非水电解质二次电池,其通过顺利地拔出卷芯,降低制造时的不良情况,并且提高安全性。

[0020] 用于解决课题的手段

[0021] 本发明的一方面涉及一种非水电解质二次电池,其具备:将包含长条(片状或带状)的正极集电体和与所述正极集电体的表面上附着正极活性物质层的正极、包含长条(片状或带状)的负极集电体和与所述负极集电体的表面上附着负极活性物质层的负极、以及使所述正极和所述负极之间隔离的隔膜卷绕成螺旋状而成的电极组;以及非水电解质;其中,所述隔膜具有:包含耐热性树脂的耐热性多孔膜、覆盖所述耐热性多孔膜的在正极一侧的整个面的第 1 聚烯烃多孔膜、和覆盖所述耐热性多孔膜的在负极一侧的整个面的第 2 聚烯烃多孔膜。所述耐热性树脂的熔点或者热变形温度比所述第 1 聚烯烃多孔膜和所述第 2 聚烯烃多孔膜中所包含的聚烯烃的熔点或热变形温度更高。所述耐热性多孔膜具有 $1 \sim 16 \mu\text{m}$ 的厚度,所述第 1 聚烯烃多孔膜具有 $2 \sim 17 \mu\text{m}$ 的厚度,所述第 2 聚烯烃多孔膜具有 $2 \sim 17 \mu\text{m}$ 的厚度,所述隔膜具有 $5 \sim 35 \mu\text{m}$ 的厚度。

[0022] 本发明的另一方面涉及一种非水电解质二次电池的制造方法,其包括:

[0023] 准备上述隔膜;

[0024] 准备包含长条(片状或带状)的正极集电体和与所述正极集电体的表面上附着正极活性物质层的正极、和包含长条(片状或带状)的负极集电体和与所述负极集电体的表面上附着负极活性物质层的负极;

[0025] 在用一对卷芯夹持所述隔膜的长度方向的一个端部的状态下,将所述正极、所述负极和以使所述正极与所述负极之间隔离的方式配置的所述隔膜卷绕成螺旋状,从而形成电极组;

[0026] 从所述电极组中拔出所述卷芯;以及

[0027] 将所述电极组与非水电解质一同收纳在电池壳中。

[0028] 在所附的权利要求范围中记述了本发明的新特征,但本发明涉及构成以及内容两

个方面,它们连同本发明的其他目的以及特征,通过参照附图的以下详细说明能更好地被理解。

[0029] 发明效果

[0030] 根据本发明,尽管隔膜具有高耐热性,但能够从使用卷芯卷绕而成的电极组中顺利地拔出卷芯。由此,可以有效地抑制隔膜的偏移或损伤等。因此,能够在降低制造时的不良情况的同时以高生产率提供安全性优良的非水电解质二次电池。

附图说明

[0031] 图 1 是表示本发明的非水电解质二次电池的一个例子的局部切开的立体图。

[0032] 图 2 是表示非水电解质二次电池的一个实施方式中的三层结构的隔膜、正极以及负极的配置的截面示意图。

[0033] 图 3 是表示非水电解质二次电池的一个实施方式中的三层结构的隔膜、正极以及负极的配置的截面示意图。

[0034] 图 4 是表示非水电解质二次电池的一个实施方式中的四层结构的隔膜、正极以及负极的配置的截面示意图。

[0035] 图 5 是表示非水电解质二次电池的一个实施方式中的五层结构的隔膜、正极以及负极的配置的截面示意图。

[0036] 图 6 是表示比较例中使用的三层结构的隔膜、正极以及负极的配置的截面示意图。

[0037] 图 7 是表示比较例中使用的三层结构的隔膜、正极以及负极的配置的截面示意图。

[0038] 图 8 是表示比较例中使用的二层结构的隔膜、正极以及负极的配置的截面示意图。

具体实施方式

[0039] 本发明的非水电解质二次电池具备:将长条的正极、长条的负极、以及使正极和负极之间隔离的长条的隔膜卷绕成螺旋状而成的电极组;以及非水电解质。电极组是通过使用卷芯将正极、负极以及隔膜卷绕而形成的。更详细而言,以正极与负极之间存在隔膜、并且在长度方向上使隔膜的端部突出的状态下,使正极、隔膜和负极重叠。在用一对卷芯将突出的隔膜的端部夹持的状态下,通过卷绕重叠的正极、负极以及隔膜,从而形成螺旋状的电极组。

[0040] 在卷绕前,准备隔膜,该隔膜具有:包含耐热性树脂的耐热性多孔膜、覆盖耐热性多孔膜的一个面的整面的第 1 聚烯烃多孔膜、和覆盖耐热性多孔膜的另一个面的整面的第 2 聚烯烃多孔膜。在将第 1 聚烯烃多孔膜配置在正极一侧、将第 2 聚烯烃多孔膜配置在负极一侧的状态下进行卷绕。卷绕后,从电极组中拔出卷芯,因此通常在二次电池中电极组不具有卷芯。

[0041] (隔膜)

[0042] 隔膜具有:包含耐热性树脂的耐热性多孔膜、覆盖耐热性多孔膜的在正极一侧的整个面的第 1 聚烯烃多孔膜、和覆盖所述耐热性多孔膜的在负极一侧的整个面的第 2 聚烯

烃多孔膜。

[0043] 耐热性多孔膜具有比第 1 聚烯烃多孔膜和第 2 聚烯烃多孔膜更高的耐热性。即，耐热性多孔膜中所包含的耐热性树脂的熔点或者热变形温度比第 1 聚烯烃多孔膜和第 2 聚烯烃多孔膜中所包含的聚烯烃的熔点或热变形温度更高。作为耐热性树脂，使用玻璃化转变温度及熔点、以及伴随化学变化的热分解开始温度均足够高的树脂。作为热变形温度，可以使用例如荷重挠曲温度。

[0044] 具体而言，作为耐热性树脂，可以例示出基于美国材料试验协会的试验法 ASTM-D648 的荷重挠曲温度测定中在荷重为 1.82MPa 下计算出的热变形温度为 260℃ 以上的树脂等。热变形温度的上限没有特别的限定，从隔膜的特性以及树脂的热分解性等观点出发，为约 400℃。热变形温度越高，越容易维持隔膜形状，即使聚烯烃多孔膜产生热收缩等，也容易维持隔膜形状。通过使用热变形温度为 260℃ 以上的树脂，即使在由于过热时的蓄热而使电池温度上升的情况（通常约 180℃）下，也可以发挥充分高的热稳定性。

[0045] 作为耐热性树脂，可以列举出：聚芳酯、芳族聚酰胺等芳香族聚酰胺（全芳香族聚酰胺等）；聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚酯酰亚胺等聚酰亚胺树脂；聚对苯二甲酸乙二醇酯等芳香族聚酯；聚苯硫醚；聚醚腈；聚醚醚酮；聚苯并咪唑等。耐热性树脂可以使用一种或者组合使用二种以上。从非水电解质保持力以及耐热性的观点出发，优选芳族聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺等。

[0046] 为了进一步提高耐热性，耐热性多孔膜可以根据需要含有无机填料。作为无机填料，可以例示出：例如，铁粉、氧化铁等金属或金属氧化物；二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、沸石等陶瓷类；滑石、云母等矿物类填料；活性炭、碳纤维等碳类填料；碳化硅等碳化物；氮化硅等氮化物；玻璃纤维、玻璃微珠、玻璃薄片等。无机填料的形态没有特别的限定，可以是粒状或粉末状、纤维状、薄片状、块状等。无机填料可以使用一种或者组合使用二种以上。

[0047] 无机填料的比例是，相对于耐热性树脂 100 重量份，例如为 50 ~ 400 重量份、优选为 80 ~ 300 重量份。无机填料越多，耐热性多孔膜的硬度以及摩擦系数越高，滑动性越低。另一方面，本发明中，在耐热性多孔膜的两面上配置第 1 聚烯烃多孔膜和第 2 聚烯烃多孔膜。因此，无机填料的比例即使多，也能够在不损害卷绕性和卷芯的拔出性的情况下，对隔膜赋予高耐热性。

[0048] 从对内部短路的安全性与电池容量的平衡的观点出发，耐热性多孔膜的厚度为 1 ~ 16 μm，优选为 2 ~ 10 μm。耐热性多孔膜的厚度过小时，对高温环境下的第 1 聚烯烃多孔膜和第 2 聚烯烃多孔膜的热收缩的抑制效果降低。耐热性多孔膜的空隙率以及离子传导性比较低，因此厚度过大时，电阻上升，充放电特性稍微降低。

[0049] 从充分地确保锂离子的移动性的观点出发，耐热性多孔膜的空隙率例如为 20 ~ 70%，优选为 25 ~ 65%。

[0050] 从卷芯的拔出性的观点出发，在隔膜与卷芯相接触的位置上配置第 1 聚烯烃多孔膜和第 2 聚烯烃多孔膜。另外，优选第 1 聚烯烃多孔膜覆盖耐热性多孔膜的在正极一侧的整个面，用第 2 聚烯烃多孔膜覆盖在负极一侧的整个面。在这样的隔膜中，耐热性多孔膜在表面上不露出。因此，能够从电极组中更顺利地拔出卷芯。另外，与仅在卷绕开始的位置上形成聚烯烃多孔膜的情况比较，电极组的构成要素的位置对齐变容易，因此能够更加有效地抑制电极组的构成要素（正极、负极以及隔膜）的卷绕偏移。

[0051] 作为构成第 1 聚烯烃多孔膜和第 2 聚烯烃多孔膜的聚烯烃,可以例示出聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物等。这些树脂可以单独使用,也可以组合使用二种以上。根据需要,也可以将其他热塑性聚合物与聚烯烃并用。

[0052] 第 1 聚烯烃多孔膜和第 2 聚烯烃多孔膜可以是由聚烯烃构成的多孔膜,也可以是由聚烯烃纤维形成的织造布或无纺布。另外,多孔膜例如是通过将熔融树脂形成片材,进行单轴或双轴拉伸而形成的。另外,第 1 聚烯烃多孔膜和第 2 聚烯烃多孔膜分别可以为单一的层(由 1 层多孔聚烯烃层构成的多孔膜),也可以包含多个多孔聚烯烃层。第 1 聚烯烃多孔膜以及第 2 聚烯烃多孔膜可以相同,也可以不同。

[0053] 第 1 聚烯烃多孔膜或第 2 聚烯烃多孔膜包含多个多孔聚烯烃层时,可以是组成不同的多个层的层压体,也可以是织造布或无纺布与多孔膜的层压体。另外,在第 1 聚烯烃多孔膜和/或第 2 聚烯烃多孔膜中,根据需要可以在多个多孔聚烯烃层之间夹入其他的(第 2)耐热性多孔膜。作为其他的耐热性多孔膜,可以使用与上述耐热性多孔膜同样的多孔膜。

[0054] 第 1 聚烯烃多孔膜或第 2 聚烯烃多孔膜中所包含的多孔聚烯烃层的数目没有特别的限制,例如为 1~3 层,优选为 1 层或 2 层。

[0055] 在第 1 聚烯烃多孔膜和第 2 聚烯烃多孔膜中,多孔聚烯烃层的数目也可以不同,但优选相同。在优选的方式中,第 1 聚烯烃多孔膜和第 2 聚烯烃多孔膜二者具有 1 层或 2 层的多孔聚烯烃层。

[0056] 第 1 聚烯烃多孔膜和第 2 聚烯烃多孔膜优选具有多孔聚乙烯层或多孔聚丙烯层作为所述多孔聚烯烃层。例如,第 1 聚烯烃多孔膜可以是由 1 层的多孔聚丙烯层构成的多孔膜,也可以是由最表层为多孔聚丙烯层的多个多孔聚烯烃层构成的多孔膜。另外,第 2 聚烯烃多孔膜可以是由 1 层的多孔聚乙烯层构成的多孔膜,也可以是由最表层为多孔聚乙烯层的多个多孔聚烯烃层构成的多孔膜。

[0057] 最表层为多孔聚乙烯层的聚烯烃多孔膜(也包括由 1 层多孔聚乙烯层构成的聚烯烃多孔膜)的关闭温度适当,安全性高。另一方面,在正极的充电电位下安全性变差,因此长时间暴露在高温下时,据认为会伴随非水电解质的消耗而引起分解。因而,这样的聚烯烃多孔膜优选作为第 2 聚烯烃多孔膜使用,优选使用最表层为多孔聚丙烯层的聚烯烃多孔膜(也包括由 1 层多孔聚丙烯层构成的聚烯烃多孔膜)作为第 1 聚烯烃多孔膜。具有这样层结构的隔膜能够稳定地显示出关闭功能。

[0058] 从卷芯的拔出性以及关闭性的观点出发,第 1 聚烯烃多孔膜和第 2 聚烯烃多孔膜的厚度分别独立地为 2~17 μm ,优选为 3~10 μm 。由于耐热性多孔膜比聚烯烃多孔膜更硬,因此第 1 聚烯烃多孔膜和第 2 聚烯烃多孔膜的总厚度优选比耐热性多孔膜的厚度大。但是,如果聚烯烃多孔膜的厚度过大,则暴露在高温下时,聚烯烃多孔膜大幅收缩,耐热层拉伸,有时电极引线部会露出。第 1 聚烯烃多孔膜和第 2 聚烯烃多孔膜的总厚度相对于耐热性多孔膜的厚度例如为 1.5~8 倍,优选为 2~7 倍,进一步优选为 3~6 倍。

[0059] 第 1 聚烯烃多孔膜或第 2 聚烯烃多孔膜(或者多孔聚烯烃层)中的空隙率例如为 20~80%,优选为 30~70%。另外,从同时实现离子传导性和机械强度的观点出发,第 1 聚烯烃多孔膜或第 2 聚烯烃多孔膜(或多孔聚烯烃层)中的平均孔径,可以从 0.01~10 μm 的范围内进行选择,优选为 0.05~5 μm 。

[0060] 第 1 聚烯烃多孔膜和第 2 聚烯烃多孔膜与耐热性多孔膜相比,硬度更低,摩擦系数

更低。因此,通过在耐热性多孔膜的表面上配置第 1 聚烯烃多孔膜和第 2 聚烯烃多孔膜,在使用卷芯按如上所述形成电极组之后,可以顺利地拔出卷芯。因而,不会因卷芯的拔出而使隔膜产生偏移或损伤。结果,能够有效抑制电流泄漏的不良情况的产生以及随之而来的成品率的降低。除了这样的效果之外,通过耐热性多孔膜、以及第 1 聚烯烃多孔膜和第 2 聚烯烃多孔膜的存在,能够以高水平同时实现耐热性和关闭性。

[0061] 在这样的隔膜中,第 1 聚烯烃多孔膜和第 2 聚烯烃多孔膜的表面的静摩擦系数为 0.08 ~ 0.18,优选为 0.09 ~ 0.17。在使用具有上述范围的静摩擦系数的聚烯烃多孔膜时,能够极其顺利地拔出卷芯。另外,通过用具备负载传感器的装置对试验板上设置的带有砝码(重量)的隔膜的砝码(重量)进行拉伸时的力进行测量,根据基于 ASTM(D1894)的方法来测定静摩擦系数。

[0062] 第 1 聚烯烃多孔膜和第 2 聚烯烃多孔膜的表面粗糙度优选比卷芯的表面粗糙度小。将卷芯的表面粗糙度(算术平均粗糙度 Ra)设定为 1 时,第 1 聚烯烃多孔膜和第 2 聚烯烃多孔膜的表面粗糙度(算术平均粗糙度 Ra)例如为 0.1 ~ 0.9,优选为 0.2 ~ 0.5。

[0063] 从卷芯的顺利拔出的观点出发,优选聚烯烃多孔膜的表面上的聚烯烃分子的取向方向与拔出方向(卷芯的长轴方向)的偏移小者。表面上的聚烯烃分子的取向方向与拔出方向的偏移例如为 0 ~ 45°,优选为 0 ~ 30°。在聚烯烃多孔膜的表面上的聚烯烃分子的取向,可以通过在多孔膜的制造过程中调节膜成形的拉伸比、拉伸倍率等来进行调节。例如,在通过单轴拉伸形成聚烯烃多孔膜或多孔聚烯烃层的情况下,因为使聚烯烃分子在拉伸方向上取向,所以以拉伸方向与卷芯的拔出方向的偏移在上述范围内的方式配置聚烯烃多孔膜或多孔聚烯烃层。另外,在通过双轴拉伸形成聚烯烃多孔膜或多孔聚烯烃层的情况下,使各拉伸方向的拉伸倍率不同,由此能够使聚烯烃分子在拉伸倍率高的方向上取向。

[0064] 隔膜的厚度例如可以从 5 ~ 35 μm 的范围内进行选择,优选为 10 ~ 30 μm ,或者也可以为 12 ~ 20 μm 。隔膜的厚度过小时,在电池内部容易发生微小的短路,隔膜的厚度过大时,需要减小正极以及负极的厚度,有时电池容量变得不充分。

[0065] 可以通过分别单独制作耐热性多孔膜、以及第 1 聚烯烃多孔膜和第 2 聚烯烃多孔膜,将它们重叠来构成隔膜。也可以在形成任意一个多孔膜之后,在该多孔膜的表面上形成其他多孔膜。也可以使用各多孔膜的构成材料,通过共挤出成形等直接得到具有层压结构的隔膜。另外,可以适当组合这些方法。另外,在重叠各多孔膜时,根据需要,可以使用公知的胶粘剂、公知的熔敷方法(热熔敷等)。

[0066] 优选的方法是将使用多孔膜的构成材料的溶液或分散液的涂布与根据公知方法制造的多孔膜的粘贴组合。例如,分别通过公知的多孔膜的制造方法制造第 1 聚烯烃多孔膜和第 2 聚烯烃多孔膜,在一个聚烯烃多孔膜的表面上涂布含有耐热性多孔膜的构成材料(芳族聚酰胺等耐热性树脂、根据需要添加的无机填料、以及氯化钙等造孔剂等)的溶液或分散液,根据需要进行干燥。另外,在涂布面(耐热性多孔膜的表面)上层压另一个聚烯烃多孔膜,由此能够形成隔膜。隔膜根据需要进行水洗等,使造孔剂溶出。

[0067] 在涂布所述溶液或分散液之后,在完全干燥之前,将聚烯烃多孔膜层压在涂布面上时,能够使层间的紧贴性提高。在这样的隔膜中,耐热性多孔膜与第 1 聚烯烃多孔膜和第 2 聚烯烃多孔膜一体化,因此能够更有效抑制伴随着卷芯的拔出而产生的隔膜的偏移和损伤。

[0068] 另外,使用聚酰亚胺或聚酰胺酰亚胺作为耐热性树脂时,可以按照如下所述制作隔膜。

[0069] 首先,将作为前体的聚酰胺酸溶液流延后,进行拉伸,由此制作多孔膜。在所得到的多孔膜的两面上重叠第 1 聚烯烃多孔膜和第 2 聚烯烃多孔膜,在聚烯烃多孔膜的孔不关闭的程度的温度(低于熔融温度的温度)下一体化(例如,用热辊等进行一体化),由此能够制作隔膜。利用热辊,进行聚酰胺酸的酰亚胺化,多孔膜中的聚酰胺酸变换成聚酰亚胺或聚酰胺酰亚胺。根据需要,在与聚烯烃多孔膜重叠之前,通过对聚酰胺酸的多孔膜进行加热,可以将聚酰胺酸变换成聚酰胺或聚酰胺酰亚胺。这样的方法中,通过使拉伸条件变化,可以调节耐热性多孔膜的空隙率。

[0070] 第 1 聚烯烃多孔膜或第 2 聚烯烃多孔膜在具有多个多孔聚烯烃层的情况下,例如可以利用共挤出成形等公知的方法预先制作聚烯烃多孔膜。可以准备 2 张聚烯烃多孔膜,在一个聚烯烃多孔膜的表面上按如上所述通过涂布来形成耐热性多孔膜,并层压另一个聚烯烃多孔膜。根据与上述同样的方法或者基于上述的方法,也可以制作使用了具有 3 层以上的多孔聚烯烃层的聚烯烃多孔膜的隔膜。

[0071] 作为溶解或分散耐热性多孔膜的构成材料的溶剂,可以例示出:甲醇、乙醇、乙二醇等醇(C_{2-4} 链烷醇或 C_{2-4} 链烷二醇等);丙酮等酮;乙醚、四氢呋喃等醚;二甲基甲酰胺等酰胺;乙腈等腈;二甲基亚砷等亚砷;N-甲基 2-吡咯烷酮(NMP)等。这些溶剂可以使用一种,或者组合使用二种以上。

[0072] 隔膜可以含有惯用的添加剂(抗氧化剂等)。添加剂可以在耐热性多孔膜、以及第 1 聚烯烃多孔膜和第 2 聚烯烃多孔膜的任意一个中含有。例如,抗氧化剂可以在第 1 聚烯烃多孔膜和/或第 2 聚烯烃多孔膜中含有。在聚烯烃多孔膜具有多个多孔聚烯烃层的情况下,可以使最表层中含有抗氧化剂。在使隔膜的表层中含有抗氧化剂的情况下,可以提高聚烯烃多孔膜(或多孔聚烯烃层)的耐氧化性。作为这样的抗氧化剂,可以列举出:选自酚类抗氧化剂、磷酸类抗氧化剂以及硫类抗氧化剂中的至少 1 种。也可以将酚类抗氧化剂与磷酸类抗氧化剂或硫类抗氧化剂并用。硫类抗氧化剂与聚烯烃的相容性高。因此,优选使聚烯烃多孔膜(聚丙烯多孔膜等)中含有硫类抗氧化剂。

[0073] 作为酚类抗氧化剂,可以例示出:例如,2,6-二叔丁基对甲酚、2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚、三乙二醇-双[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯]、正十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯等受阻酚化合物。作为硫类抗氧化剂,可以例示出:二月桂基硫代二丙酸酯、二硬脂基硫代二丙酸酯、二肉豆蔻基硫代二丙酸酯等。作为磷酸类抗氧化剂,优选为三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯等。

[0074] 以下,参照附图对本发明的非水电解质二次电池进行说明。

[0075] 图 1 是表示本发明的一个实施方式的圆筒型锂离子二次电池的结构的部分切开的立体图。图 1 的锂离子二次电池具备:将带状的正极 5 和带状的负极 6 隔着隔膜 7 卷绕而成的电极组 14,电极组 14 与非水电解质(未图示出)一同收纳在有底圆筒型的金属制电池壳 1 中。正极 5 具备由金属箔构成的正极集电体和在其表面上附着正极活性物质层,正极 6 具备由金属箔构成的负极集电体和在其表面上附着负极活性物质层。

[0076] 在电极组 14 中,正极 5 上电连接有正极引线端子 5a,负极 6 上电连接有负极引线端子 6a。在导出正极引线端子 5a 的状态下电极组 14 与下部绝缘板 9 一同收纳在电池壳 1

中,在正极引线端子 5a 的端部焊接封口板 2。封口板 2 具备正极端子 12 以及 PTC 元件和防爆阀(未图示出)的安全机构。

[0077] 下部绝缘板 9 配置在电极组 14 的底面与从电极组 14 向下方导出的负极引线端子 6a 之间,负极引线端子 6a 焊接在电池壳 1 的内底面。在电极组 14 的上表面上载置上部绝缘环(未图示出),在上部绝缘环的上方的电池壳 1 的上部侧面上形成向内方突出的台阶部。由此,将电极组 14 保持在电池壳 1 内。接着,在电池壳 1 内注入规定量的非水电解质,将正极引线端子 5a 弯折而收纳在电池壳 1 内。在上述台阶部上载置在周围边缘部具备衬垫 13 的封口板 2。另外,将电池壳 1 的开口端部向内方敛缝并密封,从而制作圆筒型的锂离子二次电池。

[0078] 电极组 14 是通过依次重叠正极 5、隔膜 7、负极 6 和另一隔膜 7,然后使用卷芯(未图示出)来卷绕成螺旋状,接着拔出卷芯来制作的。电极组 14 的构成要素(正极 5、负极 6 以及隔膜 7)以 2 张隔膜 7 的端部比正极 5 以及负极 6 的长度方向的端部更突出的状态进行重叠。在用一对卷芯夹持该突出的隔膜 7 的端部的状态下,卷绕电极组 14 的构成要素。从卷绕开始的几圈(例如,卷绕第 1~3 圈)可以为仅仅卷绕 2 张隔膜 7 的状态。在图 1 中将仅仅卷绕隔膜 7 的部分作为隔膜部分 16 示出。

[0079] 卷绕后,将由一对卷芯产生的对隔膜 7 的夹持放松,拔出卷芯。为了容易拔出卷芯,通过将卷芯在与卷绕方向相反的方向上略微旋转,由此可以将由卷芯产生的夹持放松。卷芯由 2 个构件构成以使得能够夹持隔膜 7,使这些构件的夹持隔膜 7 的部分为平坦状以使得能够保持隔膜 7。

[0080] 隔膜 7 具备:作为中间层的耐热性多孔膜、和在耐热性多孔膜的两面上配置的作为表层的第 1 聚烯烃多孔膜和第 2 聚烯烃多孔膜。这样的隔膜在正面和背面(特别是与卷芯接触的部分的正面和背面)没有露出耐热性多孔膜。因此,表面的滑动性高,卷芯与隔膜 7 的接触阻力变小,能够顺利地拔出卷芯。

[0081] 这样的隔膜在特别是与正极活性物质或负极活性物质的填充量多的正极或负极一起用高张力进行卷绕来制作电极组的情况下是有用的。例如,18650 型高容量的圆筒型电池的标称容量为 1800mA 以上,优选为 2000mA 以上,因此上述隔膜的使用是适合的。

[0082] 在将隔膜与增多了活性物质的填充量的正极或者负极一起卷绕的情况下,电极组的外径容易增大。此时,为了在一定容积的有底壳内收纳电极组,需要将用卷芯夹持的隔膜与正极以及负极一起以高张力卷绕。但是,以高张力进行卷绕时,卷芯与隔膜的紧贴性(密合性)增强。因此,卷绕开始的隔膜部分与卷芯的紧贴性高,随着卷芯的拔出,容易产生隔膜的偏移。但是,在这样的电极组中,通过使用在表层配置有第 1 聚烯烃多孔膜和第 2 聚烯烃多孔膜的隔膜,可以极其顺利地拔出卷芯。

[0083] 图 1 对圆筒型的电极组进行了说明,但卷绕的电极组也可以是与卷绕轴垂直的端面为椭圆形的扁平形状的电极组。

[0084] 在电极组 14 收纳在电池壳 1 之前或者收纳后,将其实施干燥。作为该干燥条件,优选为低湿度、高温的环境气氛,但温度过高时,有时隔膜 7 发生热收缩而堵塞微多孔。此时,空孔率以及 Gurley 值变化,因此对电池特性产生不良影响。因而,干燥优选在露点为 $-30^{\circ}\text{C}\sim -80^{\circ}\text{C}$ 、温度为 $80^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 的条件下进行。

[0085] 图 2~图 5 是表示隔膜 7 的实施方式的截面示意图。图 2 中,夹在正极 5 与负极

6 之间的隔膜 7 具备三层结构,该三层结构具有作为中间层的耐热性多孔膜 7a 和分别在耐热性多孔膜 7a 的两面上形成的由 1 层多孔聚乙烯层构成的聚乙烯多孔膜 7b。用聚乙烯多孔膜 7b 覆盖耐热性多孔膜 7a 的两面的整体。

[0086] 图 3~图 5 是图 2 的变形例。图 3 的隔膜 7 中,作为中间层的耐热性多孔膜 7a 的一个面的整面用聚乙烯多孔膜 7b 覆盖,另一个面的整面用由 1 层多孔聚丙烯层构成的聚丙烯多孔膜 7c 覆盖。并且,聚丙烯多孔膜 7c 与正极 5 相面对。

[0087] 在图 4 的隔膜 7 中,在作为中间层的耐热性多孔膜 7a 的负极 6 一侧的表面上配置聚乙烯多孔膜 7b,在正极 5 一侧的表面上依次配置多孔聚乙烯层 7e 和多孔聚丙烯层 7f 作为第 1 聚烯烃多孔膜 7d。并且,位于最表层的多孔聚丙烯层 7f 与正极 5 相面对。

[0088] 在图 5 的隔膜 7 中,具有多孔聚乙烯层 7e 和多孔聚丙烯层 7f 二层结构的聚烯烃多孔膜 7d 和 7g 形成在作为中间层的耐热性多孔膜 7a 的两面上。耐热性多孔膜 7a 的在正极 5 一侧的表面与多孔聚丙烯层 7f 相接触,负极 6 一侧的表面与多孔聚乙烯层 7e 相接触。

[0089] 这样的隔膜 7 均在表层具有滑动性高的聚烯烃多孔膜。因此,即使用卷芯夹持隔膜 7 并与正极 5 以及负极 6 一起卷绕,也可以顺利地拔出卷芯,而在拔出时不会追随卷芯而发生隔膜偏移或者损伤。另外,在耐热性多孔膜的整个表面上配置第 1 聚烯烃多孔膜和第 2 聚烯烃多孔膜时,与仅仅在卷绕开始处配置的情况比较,位置对齐容易,可以有效抑制随着卷绕而发生的卷绕偏移。因此,能够抑制伴随电流泄漏而发生的制品不良情况(电流泄漏不良)以及随之产生的成品率下降。并且,隔膜兼具有适当的关闭效果和高耐热性,因此能够确保充分的耐热安全性,可以得到可靠性高的非水电解质二次电池。使最表层的多孔聚丙烯层与正极相面对配置时,可以抑制隔膜表面的氧化。

[0090] 以下,对本发明的各构成要素更详细地进行说明。

[0091] (正极)

[0092] 正极包含长条(片状或带状)的正极集电体和正极集电体表面上附着正极活性物质层。作为正极集电体,可以使用在非水电解质二次电池用途中公知的正极集电体,例如由铝、铝合金、不锈钢、钛、钛合金等形成的金属箔等。正极集电体的材料可以考虑加工性、实用强度、与正极活性物质层的紧贴性、电子传导性、耐腐蚀性等来适当选择。正极集电体的厚度例如为 $1 \sim 100 \mu\text{m}$,优选为 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 。

[0093] 正极活性物质层除了正极活性物质之外,还可以含有导电剂、粘合剂、增稠剂等,作为正极活性物质,可以使用例如将锂离子作为客体接受的含锂过渡金属化合物。例如可以例示出:选自钴、锰、镍、铬、铁以及钒中的至少一种金属与锂形成的复合金属氧化物、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)、 $\text{LiCo}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ ($0.6 \leq y < 1$)、 $\text{LiNi}_z\text{M}_{1-z}\text{O}_2$ ($0.6 \leq z < 1$)、 LiCrO_2 、 αLiFeO_2 、 LiVO_2 等。在上述组成式中,M 表示选自 Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb 以及 B 中的至少一个元素(特别是 Mg 和/或 Al)。正极活性物质可以使用一种或者组合使用二种以上。

[0094] 粘合剂只要是能够在分散介质中通过混炼而溶解或分散的粘合剂即可,没有特别的限定。作为粘合剂,可以例示出:例如,含氟树脂、橡胶类、丙烯酸类聚合物或乙烯基聚合物(丙烯酸甲酯、丙烯腈等丙烯酸类单体、醋酸乙烯酯等乙烯基单体等单体的均聚物或共聚物等)等。作为含氟树脂,可以例示出:例如,聚偏氟乙烯、偏氟乙烯与六氟丙烯的共聚物、聚四氟乙烯等。作为橡胶类,可以例示:丙烯酸类橡胶、改性丙烯腈橡胶、丁苯橡胶

(SBR) 等。粘合剂可以单独使用一种,或者组合使用二种以上。粘合剂可以在分散介质中分散而成的分散体的形式使用。

[0095] 作为导电剂,可以使用:乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉黑、灯黑、热裂法炭黑等炭黑;天然石墨、人造石墨等各种石墨;碳纤维、金属纤维等导电性纤维等。

[0096] 根据需要可以使用增稠剂。作为增稠剂,可以例示出:乙烯-乙烯基醇共聚物、纤维素衍生物(羧甲基纤维素、甲基纤维素等)等。

[0097] 作为分散介质,只要能够溶解或分散粘合剂即可,没有特别的限定,根据粘合剂对分散介质的亲和性,可以使用有机溶剂以及水(包括热水)中的任意一种。作为有机溶剂,可以例示出:N-甲基-2-吡咯烷酮;四氢呋喃等醚类;丙酮、甲乙酮、环己酮等酮类;N,N-二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺等酰胺类;二甲基亚砷等亚砷类;四甲基脲等。分散介质可以单独使用,也可以组合使用二种以上。

[0098] 可以通过将正极活性物质、根据需要而添加的粘合剂、导电剂和/或增稠剂与分散介质一起混炼来制备浆料状的合剂,使该合剂附着在正极集电体上,由此形成正极活性物质层。具体而言,可以在正极集电体的表面上利用公知的涂布方法涂布合剂,进行干燥,根据需要而进行压延,由此形成正极活性物质层。在正极集电体的一部分上没有形成正极活性物质层,而形成集电体的表面露出的部位,在该露出部上焊接正极引线。正极优选柔软性优良者。

[0099] 合剂的涂布可以使用公知的涂布机、例如缝模涂布机、逆辊式涂布机、唇口涂布机、刮板涂布机、气刀涂布机、凹版涂布机、浸渍涂布机等来进行。涂布后的干燥优选在接近自然干燥的条件下进行,但考虑到生产率,可以在 $70^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内干燥10分钟~5小时。活性物质层的压延是通过例如使用辊压机在线压 $1000\sim 2000\text{kgf/cm}$ (19.6kN/cm)的条件下反复压延数次直至达到规定的厚度来进行的。根据需要可以改变线压来进行压延。

[0100] 在浆料状的合剂混炼时,根据需要可以添加各种分散剂、表面活性剂、稳定剂等。

[0101] 正极活性物质层可以在正极集电体的单面或两面上形成。正极活性物质层中的活性物质密度,在使用含锂过渡金属化合物作为活性物质时,为 $3\sim 4\text{g/mL}$,优选为 $3.4\sim 3.9\text{g/mL}$,更优选为 $3.5\sim 3.7\text{g/mL}$ 。

[0102] 正极的厚度例如为 $70\sim 250\mu\text{m}$,优选为 $100\sim 210\mu\text{m}$ 。

[0103] (负极)

[0104] 负极包含长条(片状或带状)的负极集电体和和在负极集电体表面上附着的负极活性物质层。作为负极集电体,可以使用在非水电解质二次电池用途中公知的负极集电体,例如由铜、铜合金、镍、镍合金、不锈钢、铝、铝合金等形成的金属箔等。考虑到加工性、实用强度、与正极活性物质层的紧贴性、电子传导性等,负极集电体优选为由铜箔、铜合金构成的金属箔等。集电体的形态没有特别的限定,例如可以为压延箔、电解箔等,也可以为开孔箔、拉网(膨胀)材料、钢丝材料等。负极集电体的厚度例如为 $1\sim 100\mu\text{m}$,优选为 $2\sim 50\mu\text{m}$ 。

[0105] 负极活性物质层除了负极活性物质之外,还可以含有导电剂、粘合剂、增稠剂等,作为负极活性物质,可以例示出:具有能够可逆地嵌入以及脱嵌锂离子的石墨型结晶结构的材料,例如天然石墨和球状或纤维状的人造石墨、难石墨化性碳(硬碳)、易石墨化性碳(软碳)等碳材料。特别优选为具有晶格面(002)的面间隔(d_{002})为 $0.3350\sim 0.3400\text{nm}$

的石墨型结晶结构的碳材料,也可以使用下述材料:硅;硅化物等含硅化合物;含有选自锡、铝、锌以及镁之中的至少一种的锂合金以及各种合金组成材料。

[0106] 作为含硅化合物,可以列举出:例如,硅氧化物 SiO_α ($0.05 < \alpha < 1.95$) 等。 α 优选为 $0.1 \sim 1.8$,进一步优选为 $0.15 \sim 1.6$ 。在硅氧化物中,硅的一部分可以用 1 种或 2 种以上的元素取代。作为这样的元素,可以列举出:例如, B、Mg、Ni、Co、Ca、Fe、Mn、Zn、C、N、Sn 等。

[0107] 作为粘合剂、导电剂、增稠剂以及分散介质,分别可以使用在上文描述正极时所例示的物质等。

[0108] 负极活性物质层不限于采用了粘合剂等的上述涂布方法,还可以通过公知的方法来形成。例如,可以利用真空蒸镀法、溅射法、离子镀法等气相法将负极活性物质堆积在集电体表面上,由此来形成负极活性物质层。另外,可以通过与正极活性物质层同样的方法,使用含有负极活性物质、粘合剂和根据需要添加的导电材料的浆料状的合剂来形成负极活性物质层。

[0109] 负极活性物质层可以在负极集电体的单面上形成,也可以在负极集电体的两面上形成。在使用包含碳材料的合剂作为活性物质而形成的负极活性物质层中,活性物质密度为 $1.3 \sim 2\text{g/mL}$,优选为 $1.4 \sim 1.9\text{g/mL}$,进一步优选为 $1.5 \sim 1.8\text{g/mL}$ 。

[0110] 负极的厚度例如为 $100 \sim 250 \mu\text{m}$,优选为 $110 \sim 210 \mu\text{m}$ 。优选具有柔软性的负极。

[0111] 非水电解质是通过在非水溶剂中溶解锂盐来制备的。作为非水溶剂,可以例示出:例如,碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯等环状碳酸酯;碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等链状碳酸酯; γ -丁内酯等内酯;1,2-二氯乙烷等卤化烷烃;1,2-二甲氧基乙烷、1,3-二甲氧基丙烷等烷氧基烷烃;4-甲基-2-戊酮等酮;1,4-二恶烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃等醚;乙腈、丙腈、丁腈、戊腈、苯甲腈等腈;环丁砜、3-甲基-环丁砜;二甲基甲酰胺等酰胺;二甲基亚砜等亚砜;磷酸三甲酯、磷酸三乙酯等磷酸烷酯等。非水溶剂可以单独使用一种,或者组合使用二种以上。

[0112] 作为锂盐,可以列举出吸电子性强的锂盐、例如 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 等。锂盐可以单独使用或者组合使用二种以上。非水电解质中的锂盐的浓度例如为 $0.5 \sim 1.5\text{M}$,优选为 $0.7 \sim 1.2\text{M}$ 。

[0113] 非水电解质中可以含有适当的添加剂。例如,为了在正负极上形成良好的被覆膜,可以使用碳酸亚乙烯酯 (VC)、环己基苯 (CHB) 以及它们的改性体等。作为在锂离子二次电池达到过充电状态时起作用的添加剂,可以使用例如三联苯、环己基苯、二苯基醚等。添加剂可以使用一种,或者组合使用二种以上。这些添加剂的比例没有特别的限制,例如相对于非水电解质约为 $0.05 \sim 10$ 重量%。

[0114] 电池壳可以为金属制或层压膜制等,从耐压强度的观点出发,作为电池壳的材料,优选为含有微量的锰、铜等金属的铝合金、廉价的实施了镀镍的钢板等。根据电极组的形状,电池壳的形状可以为圆筒型、方型等。

[0115] 本发明的非水电解质二次电池可以优选作为 18650 型圆筒型电池等使用。

[0116] 实施例

[0117] 以下,参照附图对本发明的实施例进行说明。另外,在此所述的内容只不过是本发明的例示,本发明并不受这些内容的限制。

[0118] (实施例 1)

[0119] (1) 正极 5 的制作

[0120] 在适量的 N-甲基-2-吡咯烷酮中加入作为正极活性物质的钴酸锂 100 重量份、作为导电剂的乙炔黑 2 重量份、以及作为粘合剂的聚偏氟乙烯树脂 3 重量份,进行混炼,从而制备浆料状的合剂。间断地对带状的铝箔(厚度 $15\ \mu\text{m}$)的两面连续涂布该浆料,进行干燥。接着,利用辊在线压为 $1000\text{kgf}/\text{cm}$ ($9.8\text{kN}/\text{cm}$) 下进行 2~3 次压延,将厚度调节至 $180\ \mu\text{m}$ 。通过裁断成宽度为 57mm、长度为 620mm 的尺寸,制成表面上具有正极活性物质层正极 5。正极活性物质层的活性物质密度为 $3.6\text{g}/\text{mL}$ 。

[0121] 在没有涂布合剂的铝箔的露出部上超声波焊接铝制的正极引线端子 5a。在该超声波焊接的部分,以覆盖正极引线端子 5a 的方式粘贴聚丙烯树脂制的绝缘带。

[0122] (2) 负极 6 的制作

[0123] 在适量的水中加入作为负极活性物质的能够嵌入以及脱嵌锂的鳞片状石墨 100 重量份、作为粘合剂的丁苯橡胶(SBR)的水性分散体以固体成分计 1 重量份、作为增稠剂的羧甲基纤维素钠 1 重量份,进行混炼,使这些成分分散,从而制备浆料状的合剂。间断地对带状的铜箔(厚度为 $10\ \mu\text{m}$)的两面连续涂布该浆料,在 110°C 下干燥 30 分钟。接着,利用辊在线压为 $110\text{kgf}/\text{cm}$ ($1.08\text{kN}/\text{cm}$) 下进行 2~3 次压延,将厚度调节至 $174\ \mu\text{m}$ 。通过裁断成宽度为 59mm、长度为 645mm 的尺寸,制成表面上具有负极活性物质层的负极 6。负极活性物质层的活性物质密度为 $1.6\text{g}/\text{mL}$ 。

[0124] 在没有涂布合剂的铜箔的露出部上电阻焊接镍制的负极引线端子 6a。在该电阻焊接的部分,以覆盖负极引线端子 6a 的方式粘贴聚丙烯树脂制的绝缘带。

[0125] (3) 隔膜 7 的制作

[0126] 制作用 2 张聚乙烯多孔膜 7b 夹持作为中间层的包含芳族聚酰胺的耐热性多孔膜 7a 而得到的图 2 所示的三层结构的隔膜 7。具体而言,在聚乙烯多孔膜(厚度为 $8.5\ \mu\text{m}$) 7b 的一个表面上,以隔膜的厚度达到 $20\ \mu\text{m}$ 的比例涂布芳族聚酰胺的 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶液(含有无水氯化钙作为造孔剂)。在干燥未完成之前,在涂布面上粘贴与上述同样的聚乙烯多孔膜 7b,使其干燥。将所得到的层压体进行水洗而除去无水氯化钙,由此在含有芳族聚酰胺的中间层中形成微孔,进行干燥,由此制作长条环状的隔膜 7。将所得到的隔膜 7 切割成宽为 60.9mm 的尺寸,用于电极组的制作。

[0127] 另外,芳族聚酰胺的 NMP 溶液按如下所述制备。首先,在反应槽内向适量的 NMP 中添加规定量的干燥后的无水氯化钙,进行加热而使其完全溶解。将该添加了氯化钙的 NMP 溶液返回至常温后,添加规定量的对苯二胺(PPD),使其完全溶解。接着,一点一点地滴加对苯二甲酰二氯(TPC),通过聚合反应来合成聚对苯撑对苯二甲酰胺(PPTA)。反应结束后,在减压下搅拌 30 分钟,进行脱气。将所得到的聚合液再用添加了氯化钙的 NMP 溶液进行适当稀释,由此制备芳族聚酰胺树脂的 NMP 溶液。

[0128] (4) 电极组 14 的制作

[0129] 将正极 5 和负极 6 在它们之间隔着隔膜 7,呈螺旋状卷绕而构成电极组 14。具体而言,使隔膜 7 夹在正极 5 以及负极 6 之间,在使隔膜 7 的长度方向上的端部比正极 5 以及负极 6 突出的状态下将正极 5、隔膜 7 和负极 6 重叠。用一对卷芯夹持突出的隔膜的端部,以卷芯作为卷绕轴进行卷绕,由此形成螺旋状的电极组 14。卷绕后,裁断隔膜,将卷芯的夹

持放松,从电极组中拔出卷芯。另外,在电极组中,隔膜的长度为 700 ~ 720mm。

[0130] (5) 非水电解质二次电池的制作

[0131] 在通过将镀镍的钢板(板厚为 0.20mm)加压成型而制作的金属制的电池壳(直径为 17.8mm、总高度为 64.8mm)1 内,收纳电极组 14 以及下部绝缘板 9。此时,下部绝缘板 9 以夹持在电极组 14 的底面与从电极组 14 沿下方导出的负极引线端子 6a 之间的状态配设。负极引线端子 6a 与电池壳 1 的内底面进行电阻焊接。

[0132] 在电池壳 1 中收纳的电极组 14 的上面载置上部绝缘环,在上部绝缘环的上方并且电池壳 1 的上部侧面形成向内方突出的台阶部,由此将电极组保持在壳 1 内。

[0133] 在沿电池壳 1 的上方导出的正极引线端子 5a 上激光焊接封口板 2,接着,注入非水电解质。另外,非水电解质是通过在碳酸亚乙酯(EC)与碳酸乙基甲酯(EMC)的混合溶剂(容积比为 2 : 1)中溶解 LiPF_6 使其浓度为 1.0M,并添加环己基苯 0.5 重量%,由此来制成的。

[0134] 接着,使正极引线端子 5a 弯曲而收纳在电池壳 1 内,在上述台阶部上载置在周边缘部具备衬垫 13 的封口板 2。并且,将电池壳 1 的开口端部向内方敛缝并密封,由此制作圆筒型锂离子二次电池。该电池为直径为 18.1mm、高度为 65.0mm 的 18650 型,标称容量为 2600mAh。制作 300 个圆筒型锂离子二次电池。

[0135] (实施例 2)

[0136] 除了使用图 3 所示的具有三层结构的隔膜 7 作为隔膜以外,与实施例 1 进行同样的操作来制作非水电解质二次电池。

[0137] 除了使用聚丙烯多孔膜(厚度 $8.5\mu\text{m}$)代替 2 张聚乙烯多孔膜 7b 之中的 1 张之外,与实施例 1 同样地制作隔膜 7。

[0138] 在非水电解质二次电池的电极组 14 中,以聚丙烯多孔膜 7c 与正极 5 相面对的方式配置隔膜 7。

[0139] (实施例 3)

[0140] 除了使用图 2 的中间层 7a 为包含聚酰亚胺的耐热性多孔膜的三层结构的隔膜 7 作为隔膜以外,与实施例 1 进行同样的操作来制作非水电解质二次电池。隔膜 7 按照如下的步骤来制作。

[0141] 在将以规定浓度含有氯化钙以及作为聚酰亚胺的前体的聚酰胺酸的 NMP 溶液流延后,将所得到的膜拉伸。将拉伸膜进行水洗而除去氯化钙,由此制作多孔膜。在 300°C 加热该多孔膜,进行脱水酰亚胺化,得到厚度为 $3\mu\text{m}$ 的包含聚酰亚胺的耐热性多孔膜 7a。将所得到的耐热性多孔膜 7a 用 2 张厚度为 $8.5\mu\text{m}$ 的聚乙烯多孔膜 7b 夹持,用 80°C 的热辊进行压延,由此制作隔膜 7。

[0142] (实施例 4)

[0143] 除了使用图 3 的中间层 7a 为包含聚酰亚胺的耐热性多孔膜的三层结构的隔膜 7 作为隔膜以外,与实施例 2 进行同样的操作来制作非水电解质二次电池。

[0144] 除了使用聚丙烯多孔膜 7c 代替聚乙烯多孔膜 7b 之外,与实施例 3 同样地制作隔膜 7。

[0145] (实施例 5)

[0146] 除了使用图 2 的中间层 7a 为包含聚酰亚胺的耐热性多孔膜的三层结构的隔膜 7

作为隔膜以外,与实施例 1 进行同样的操作来制作非水电解质二次电池。

[0147] 对于隔膜 7 而言,在聚乙烯多孔膜(厚度 $8.5\ \mu\text{m}$)7b 的一个表面上以隔膜的厚度达到 $20\ \mu\text{m}$ 的比例涂布聚酰胺酸的 NMP 溶液。另外,聚酰胺酸的 NMP 溶液是通过在 NMP 中混合氯化钙、偏苯三酸酐单氯化物和二胺而得到的。在干燥未完成之前,在涂布面上粘帖与上述同样的聚乙烯多孔膜 7b,使其干燥。将所得到的层压体进行水洗而除去氯化钙,对层压体吹 80°C 的热风,将聚酰胺酸脱水闭环而变换成聚酰胺酰亚胺,由此制作隔膜 7。

[0148] (实施例 6)

[0149] 除了使用图 3 的中间层 7a 为包含聚酰胺酰亚胺的耐热性多孔膜的三层结构的隔膜 7 作为隔膜以外,与实施例 2 进行同样的操作来制作非水电解质二次电池。

[0150] 除了使用聚丙烯多孔膜(厚度为 $8.5\ \mu\text{m}$)代替 2 张聚乙烯多孔膜 7b 之中的 1 张之外,与实施例 5 同样地制作隔膜 7。

[0151] (实施例 7)

[0152] 除了使用图 4 所示的具有四层结构的隔膜 7 作为隔膜以外,与实施例 1 进行同样的操作来制作非水电解质二次电池。

[0153] 除了使用通过共挤出成形而制作的由多孔聚乙烯层($4\ \mu\text{m}$)7e 以及多孔丙烯层(厚度为 $4.5\ \mu\text{m}$)构成的二层结构的聚烯烃多孔膜 7d 代替 2 张聚乙烯多孔膜 7b 之中的 1 张之外,与实施例 1 同样地制作隔膜 7。

[0154] 在非水电解质二次电池的电极组中,以多孔聚丙烯层 7f 与正极 5 相面对的方式配置隔膜 7。

[0155] (实施例 8)

[0156] 除了使用图 5 所示的具有五层结构的隔膜 7 作为隔膜以外,与实施例 1 进行同样的操作来制作非水电解质二次电池。

[0157] 除了使用二层结构的聚烯烃多孔膜 7d 以及 7g 代替 2 张聚乙烯多孔膜 7b 之外,与实施例 1 同样地制作隔膜 7。聚烯烃多孔膜 7d 和 7g 均为通过共挤出成形而制作的由多孔聚乙烯层($4\ \mu\text{m}$)7e 和多孔聚丙烯层(厚度 $4.5\ \mu\text{m}$)构成的多孔膜。

[0158] 在耐热性多孔膜 7a 的在正极一侧的表面上配置聚烯烃多孔膜 7d 的多孔聚乙烯层 7e,在负极一侧的表面上配置聚烯烃多孔膜 7g 的多孔聚丙烯层 7f。另外,在非水电解质二次电池的电极组中,以多孔聚丙烯层 7f 与正极 5 相面对的方式配置隔膜 7。

[0159] (比较例 1)

[0160] 除了使用图 6 所示的具有三层结构的隔膜 17 作为隔膜以外,与实施例 1 进行同样的操作来制作非水电解质二次电池。隔膜 17 按如下所述步骤来制作。

[0161] 在由多孔聚丙烯层(厚度为 $8.5\ \mu\text{m}$)17f 以及多孔聚乙烯层(厚度为 $8.5\ \mu\text{m}$)17e 构成的二层结构的聚烯烃多孔膜的多孔聚乙烯层的表面上,与实施例 1 进行同样的操作来形成包含芳族聚酰胺的耐热性多孔膜 17e,由此制作隔膜 17。

[0162] 以耐热性多孔膜 17a 与负极 6 相面对的方式配置隔膜。在形成电极组 14 时,卷芯与耐热性多孔膜 17a 相接触。

[0163] (比较例 2)

[0164] 除了使用图 7 所示的具有三层结构的隔膜 27 作为隔膜以外,与实施例 1 进行同样的操作来制作非水电解质二次电池。

[0165] 隔膜 27 是通过在聚乙烯多孔膜 (厚度 $14\ \mu\text{m}$) 27b 的两面上进行与实施例 1 同样的操作而形成包含芳族聚酰胺的耐热性多孔膜 27a 来制成的。

[0166] (比较例 3)

[0167] 除了使用图 8 所示的具有二层结构的隔膜 37 作为隔膜以外,与实施例 1 进行同样的操作来制作非水电解质二次电池。

[0168] 隔膜 37 是通过在聚乙烯多孔膜 (厚度 $17\ \mu\text{m}$) 37b 的一个面上进行与实施例 1 同样的操作而形成包含芳族聚酰胺的耐热性多孔膜 37a 来制成的。

[0169] 以耐热性多孔膜 37a 与正极 5 相面对的方式配置隔膜 37。在形成电极组 14 时,卷芯与耐热性多孔膜 37a 相接触。

[0170] 针对实施例以及比较例的非水电解质二次电池,评价基于电流泄漏检查所得到的不良率。

[0171] 在二次电池的制作中,在注入非水电解质之前,在正极引线端子与作为负极的外部端子的电池壳之间施加高电压 (250V),根据此时的电流波形来检查合格率以及不良率,通过上述方法进行电流泄漏检查。这是仅将检查时的电流波形处于规定的合格产品设定幅度以外的情况判定为不良的方法。

[0172] 将评价结果与隔膜的层结构一起示于表 1。另外,实施例以及比较例中使用的隔膜厚度均为 $20\ \mu\text{m}$,耐热性多孔膜的厚度为 $3\ \mu\text{m}$ 。

[0173] 电流泄漏检查所得到的不良率用二次电池 300 个中的个数及其百分率表示。表 1 中,聚乙烯多孔膜用 PE 表示,聚丙烯多孔膜用 PP 表示。另外,聚酰亚胺用 PI 表示,聚酰胺酰亚胺用 PAI 表示。

[0174] 表 1

[0175]

	隔膜的层结构	参考图	电流泄漏检查所得到的不良率
实施例 1	PE/芳族聚酰胺/PE	图 2	0% (0 个)
实施例 2	PE/芳族聚酰胺/PP	图 3	0% (0 个)
实施例 3	PE/PI/PE	图 2	0% (0 个)
实施例 4	PE/PI/PP	图 3	0% (0 个)
实施例 5	PE/PAI/PE	图 2	0% (0 个)
实施例 6	PE/PAI/PP	图 3	0% (0 个)
实施例 7	PE/芳族聚酰胺/PE/PP	图 4	0% (0 个)
实施例 8	PE/PP/芳族聚酰胺/PE/PP	图 5	0% (0 个)
比较例 1	芳族聚酰胺/PE/PP	图 6	1% (3 个)
比较例 2	芳族聚酰胺/PE/芳族聚酰胺	图 7	0.67% (2 个)
比较例 3	PE/芳族聚酰胺	图 8	2.3% (7 个)

[0176] 如表 1 所示,使用了三层~五层结构的隔膜 7 的实施例 1~8 的非水电解质二次电池,通过电池组装时的电流泄漏检查均未发现不良。另一方面,通过电流泄漏检查,确认了比较例 1 的二次电池 300 个中有 3 个不良,比较例 2 的二次电池 300 个中有 2 个不良,比较例 3 的二次电池 300 个中有 7 个不良。

[0177] 在实施例 1~8 中,在耐热性多孔膜的表面上配置第 1 聚烯烃多孔膜和第 2 聚烯烃多孔膜,得到了平衡良好的层结构。因此,通过用卷芯夹持隔膜进行卷绕来制成电极组 14 后,可以顺利地拔出卷芯。在拔出卷芯之后,可以抑制卷绕开始的隔膜部分 16 在拔出卷芯方向上发生偏移或损伤,从而能够降低电池组装时的电流泄漏检查所得到的不良率。

[0178] 在比较例 1~3 的二次电池中,由于卷芯与耐热性的耐热性多孔膜直接接触,因此不能顺利地拔出卷芯。另外,据认为在比较例 3 中不良发生多也受到了因为是二层结构从而正面和背面的平衡较差的影响。

[0179] 比较例 1~3 的二次电池中,将电流泄漏检查所得到的不良品选出来并进行拆分,目视确认卷绕开始的隔膜部分 16。结果确认,隔膜部分 16 在拔出卷芯的方向上偏移并损伤,在该部分发生电流泄漏。对比较例的二次电池中判定为合格品的电池,也同样进行目视确认隔膜部分 16。结果确认,与电流泄漏检查所得到的不良品同样,卷绕开始的隔膜部分 16 在拔出卷芯的方向上偏移,虽未产生损伤,但有同样的倾向。比较例 3 中,确认到偏移的程度特别大。

[0180] 另外,对于实施例 1~8 的二次电池,将电流泄漏检查所得到的合格品拆分,目视确认卷绕开始的隔膜部分 16,但未发现这样的隔膜部分 16 发生偏移的迹象。另外,电极组的构成要素的卷绕偏移未产生。

[0181] 如上所述,根据实施例 1~8 的二次电池的电流泄漏检查的结果可知,在耐热性多孔膜的表面上配置第 1 聚烯烃多孔膜和第 2 聚烯烃多孔膜时,可以有效抑制随着卷芯拔出而产生的隔膜的偏移或损伤。

[0182] 另外,本实施例使用了圆筒型锂离子二次电池,但圆筒型锂一次电池、圆筒型碱性蓄电池以及方型锂离子二次电池也能得到同样的效果。本发明的构成在具备卷绕而成的螺旋状的电极组的全部电池种类中均得到同样的效果。

[0183] 以上就目前的优选的实施方式对本发明进行了说明,但上述公开内容不能被限制性地解释。对于本发明的技术领域的技术人员来说,通过阅读上述公开内容就能够明确地知道各种变形和改变。因此,所附的权利要求书应该被解释为包含了不超出本发明的真正的精神实质和范围的所有的变形和改变。

[0184] 产业上的可利用性

[0185] 本发明的电池特别是在具备正极活性物质以及负极活性物质的高密度化等能量密度提高了的卷绕型电极组的锂离子二次电池中有用。

[0186] 符号说明

[0187] 1 电池壳 2 封口板 5 正极 5a 正极引线端子

[0188] 6 负极 6a 负极引线端子 7 隔膜

[0189] 7a 耐热性多孔膜 7b 聚乙烯多孔膜 7c 聚丙烯多孔膜

[0190] 7d 第 1 聚烯烃多孔膜 7e 多孔聚乙烯层 7f 多孔聚丙烯层

[0191] 7g 第 2 聚烯烃多孔膜 8 上部绝缘环 9 下部绝缘板

[0192]	12 正极外部端子	13 衬垫	14 电极组
[0193]	16 隔膜部分	17 隔膜	17a 耐热性多孔膜
[0194]	17e 多孔聚乙烯层	17f 多孔聚丙烯层	27 隔膜
[0195]	27a 耐热性多孔膜	27b 聚乙烯多孔膜	37 隔膜
[0196]	37a 耐热性多孔膜	37b 聚乙烯多孔膜	

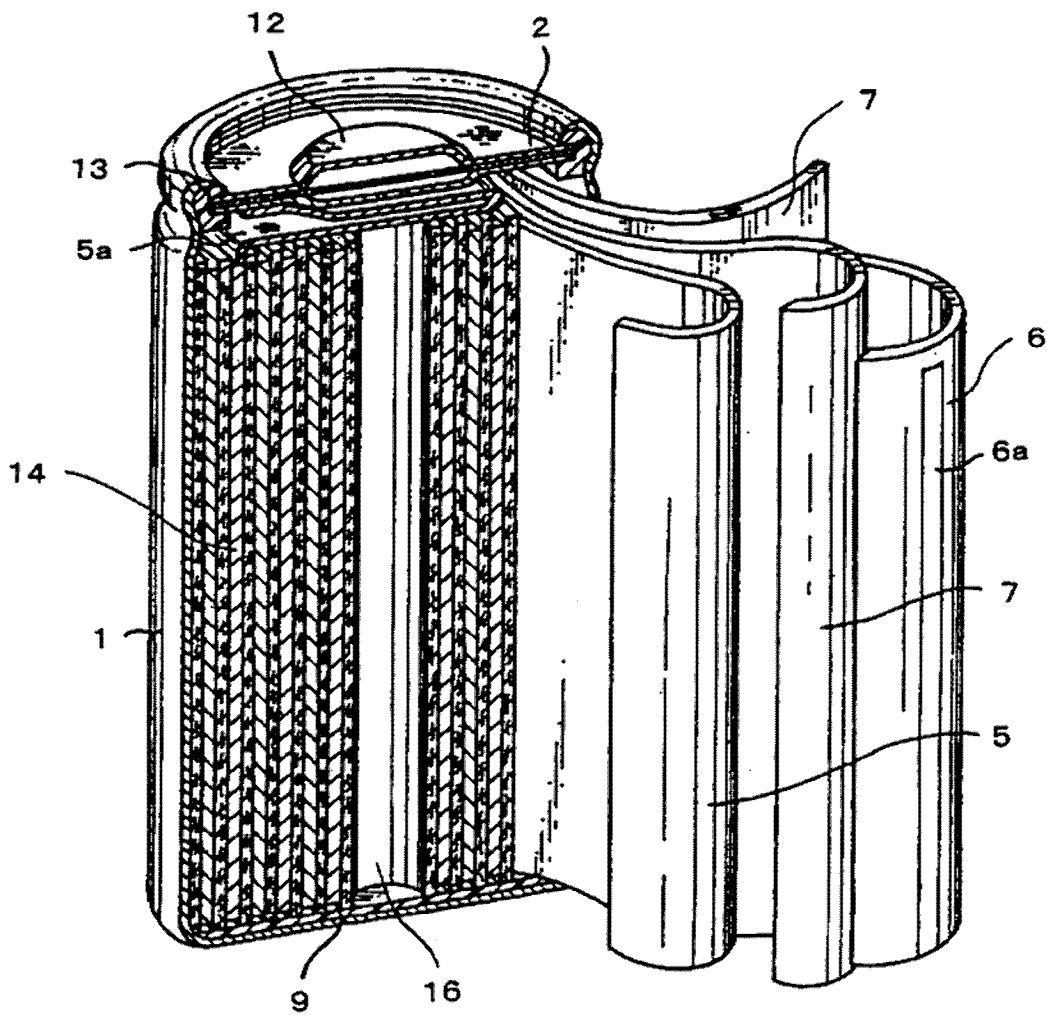


图 1

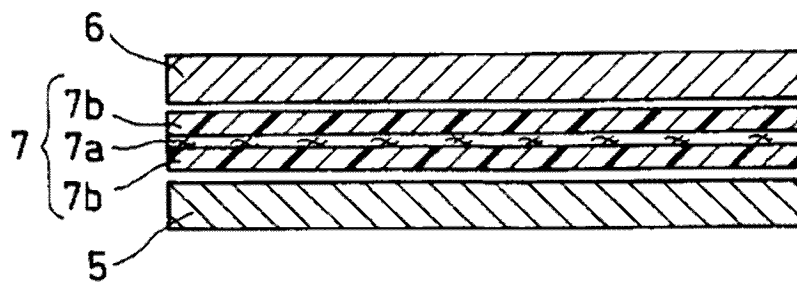


图 2

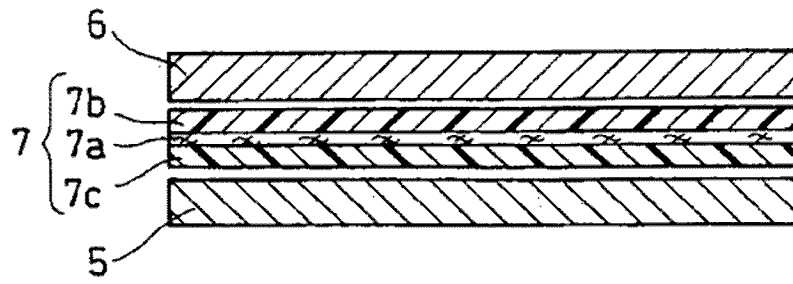


图 3

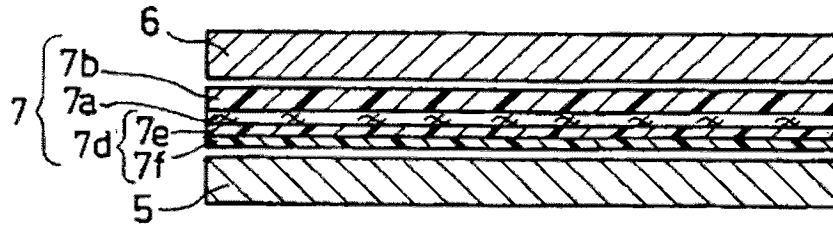


图 4

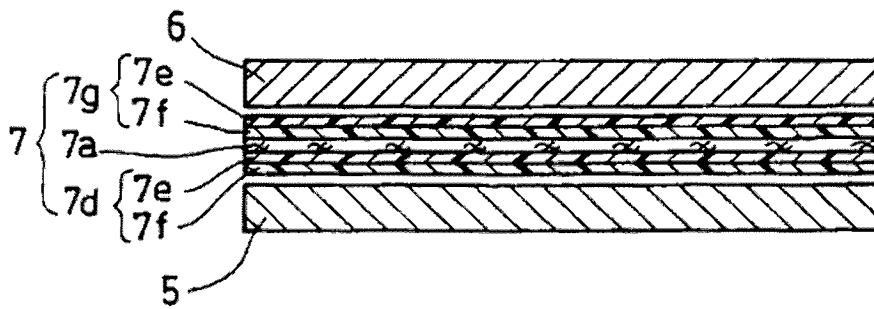


图 5

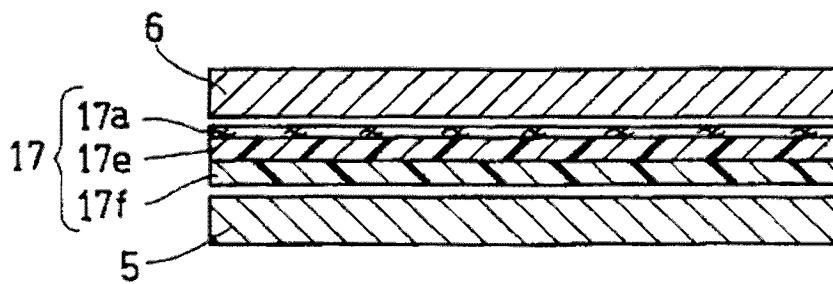


图 6

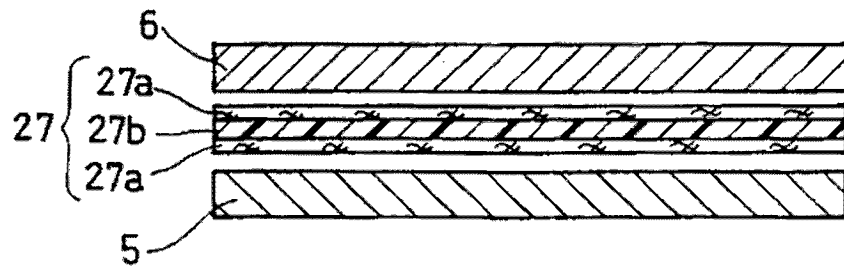


图 7

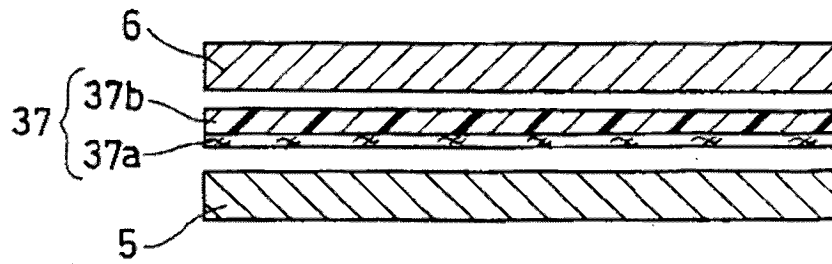


图 8