



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117981100 A

(43) 申请公布日 2024.05.03

(21) 申请号 202280064250.4

(22) 申请日 2022.06.15

(30) 优先权数据

2021-161039 2021.09.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.03.22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/023963 2022.06.15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/053591 JA 2023.04.06

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 江崎正悟 夏井竜一 名仓健祐

(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 李茂家

(51) Int.Cl.

H01M 4/13 (2006.01)

H01M 4/131 (2006.01)

H01M 4/139 (2006.01)

H01M 4/1391 (2006.01)

H01M 4/505 (2006.01)

H01M 4/525 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

权利要求书1页 说明书11页 附图2页

(54) 发明名称

二次电池用电极、二次电池用电极的制造方
法和二次电池

(57) 摘要

作为本发明的一技术方案的二次电池用电极的特征在于,其具备集电体和设于所述集电体上的复合材料层,所述复合材料层包含含有金属元素的电极活性物质、非水溶性添加材料和水溶性添加材料,所述水溶性添加材料包含多糖类,所述多糖类的粒径大于所述电极活性物质的粒径。

1. 一种二次电池用电极,其具备集电体和设于所述集电体上的复合材料层,所述复合材料层包含:含有金属元素的电极活性物质、非水溶性添加材料和水溶性添加材料,所述水溶性添加材料包含多糖类,所述多糖类的粒径大于所述电极活性物质的粒径。
2. 根据权利要求1所述的二次电池用电极,其中,所述非水溶性添加材料包含氟系树脂。
3. 根据权利要求2所述的二次电池用电极,其中,所述氟系树脂包含聚偏二氟乙烯(PVdF)。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的二次电池用电极,其中,相对于除所述多糖类以外的所述复合材料层的质量,所述多糖类的含量为0.1质量%以上且2质量%以下。
5. 根据权利要求4所述的二次电池用电极,其中,相对于除所述多糖类以外的所述复合材料层的质量,所述多糖类的含量为0.1质量%以上且1质量%以下。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的二次电池用电极,其中,所述多糖类包含具有羧基的多糖类和具有磺基的多糖类中的至少任一者。
7. 根据权利要求6所述的二次电池用电极,其中,所述多糖类包含阿拉伯胶和卡拉胶中的至少任一者。
8. 根据权利要求1~7中任一项所述的二次电池用电极,其中,所述电极活性物质为正极活性物质。
9. 根据权利要求8所述的二次电池用电极,其中,所述正极活性物质为具有层状结构的含有Li的过渡金属氧化物,在该含有Li的过渡金属氧化物中,Li的摩尔数(B)相对于Li以外的金属元素的总摩尔数(A)的比(B/A)为1以上,Ni的摩尔数(C)相对于所述Li以外的金属元素的总摩尔数(A)的比(C/A)为0.5以上。
10. 一种二次电池用电极的制造方法,其具有:
在非水溶剂中对含有金属元素的电极活性物质、非水溶性添加材料和水溶性添加材料进行混炼而制作糊剂的工序,其中,所述水溶性添加材料包含粒径比所述电极活性物质的粒径大的多糖类;以及
将所述糊剂涂布在集电体上而形成复合材料层的工序。
11. 一种二次电池,其具备正极和负极,所述正极和所述负极中的至少任一者为权利要求1~7中任一项所述的二次电池用电极。
12. 一种二次电池,其具备正极和负极,所述正极为权利要求8或9所述的二次电池用电极。

二次电池用电极、二次电池用电极的制造方法和二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及二次电池用电极、二次电池用电极的制造方法和二次电池。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池等二次电池被用作移动电话、笔记本电脑等移动信息终端的驱动电源,或被用作电动汽车(EV)、混合动力电动汽车(HEV)等的驱动电源。

[0003] 作为锂离子二次电池的正极活性物质,使用包含镍、钴、锰等过渡金属的含有Li的过渡金属氧化物。另外,作为锂离子二次电池的负极活性物质,通常为碳材料等,但有时也使用钛酸锂等含有金属的化合物等。

[0004] 另外,当重复进行二次电池的充放电时,例如,正极活性物质中的过渡金属有时会溶出而析出到负极上或析出到处于正极与负极之间的分隔件上。另外,例如,在使用含有金属的化合物作为负极活性物质的情况下,含有金属的化合物中的金属有时也会溶出而析出到负极上或析出到分隔件上。如此,当金属成分从包含金属元素的电极活性物质溶出时,有时会导致二次电池的充放电循环特性的降低。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2003-297343号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2007-234277号公报

[0009] 非专利文献1:Shi-Gang Sun,Electrochimica Acta,351,136401(2020)

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 因此,本发明的目的在于,提供能够抑制二次电池的充放电循环特性降低的二次电池用电极、二次电池用电极的制造方法和二次电池。

[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 作为本发明的一技术方案的二次电池用电极的特征在于,具备集电体和设于所述集电体上的复合材料层,所述复合材料层包含具有金属元素的电极活性物质、非水溶性添加材料和水溶性添加材料,所述水溶性添加材料包含多糖类,所述多糖类的粒径大于所述电极活性物质的粒径。

[0014] 另外,作为本发明的一技术方案的二次电池用电极的制造方法的特征在于,其具有:在非水溶剂中对含有金属元素的电极活性物质、非水溶性添加材料和水溶性添加材料进行混炼而制作糊剂的工序,其中,所述水溶性添加材料包含粒径比所述电极活性物质的粒径大的多糖类;以及将所述糊剂涂布在集电体上而形成复合材料层的工序。

[0015] 另外,作为本发明的一技术方案的二次电池的特征在于,其具备正极和负极,所述正极和所述负极中的至少任一者为所述二次电池用电极。

[0016] 发明的效果

[0017] 根据本发明,能够抑制二次电池的充放电循环特性的降低。

附图说明

[0018] 图1是作为实施方式的一个例子的二次电池的剖视图。

[0019] 图2表示在实施例2中使用的正极的表面的SEM图像。

[0020] 图3是表示比较例2的干燥物的SEM图像。

具体实施方式

[0021] 以下,参照附图并详细说明本发明的二次电池用负极和二次电池的实施方式。

[0022] 图1是作为实施方式的一个例子的二次电池的剖视图。图1所示的二次电池10具备:卷绕型的电极体14,其是将正极11和负极12隔着分隔件13卷绕而成的;电解液;绝缘板18、绝缘板19,其分别配置在电极体14的上下;以及电池外壳,其具有收纳上述构件的外壳主体16和封口体17。此外,作为卷绕型的电极体14的替代,也可以应用将正极和负极隔着分隔件交替地层叠而成的层叠型的电极体等其他形态的电极体。另外,作为电池外壳,能够例示出圆筒形、方形、硬币形、按钮形等的金属制外壳、将树脂片层压而形成的树脂制外壳(所谓的层压型)等。

[0023] 外壳主体16例如为有底圆筒形状的金属制容器。在外壳主体16与封口体17之间设有垫片28,确保电池内部的密闭性。外壳主体16具有例如侧面部的一部分向内侧凸出的、支撑封口体17的凸出部22。凸出部22优选沿着外壳主体16的圆周方向形成为环状,在该凸出部22的上表面支撑封口体17。

[0024] 封口体17具有从电极体14侧起依次层叠过滤件23、下阀体24、绝缘构件25、上阀体26和盖体27而成的构造。构成封口体17的各构件例如具有圆板形形状或环形状,除绝缘构件25以外的各构件相互电连接。下阀体24和上阀体26在各自的中央部相互连接,并在各自的周缘部之间夹设有绝缘构件25。在由内部短路等引起的发热使二次电池10的内压上升时,例如下阀体24以将上阀体26向盖体27侧推入的方式变形而断裂,从而下阀体24与上阀体26之间的电流流路被阻断。内压进一步上升时,上阀体26断裂,气体从盖体27的开口部排出。

[0025] 在图1所示的二次电池10中,安装于正极11的正极引线20通过绝缘板18的贯通孔而向封口体17侧延伸,安装于负极12的负极引线21通过绝缘板19的外侧而向外壳主体16的底部侧延伸。正极引线20通过焊接等连接于作为封口体17的底板的过滤件23的下表面,与过滤件23电连接的封口体17的顶板即盖体27成为正极端子。负极引线21通过焊接等连接于外壳主体16的底部内表面,外壳主体16成为负极端子。

[0026] 电解液可以为水系电解液,但优选为包含非水溶剂和在非水溶剂中溶解的电解质盐的非水电解液。作为非水溶剂,例如可以使用酯类、醚类、腈类、酰胺类、及它们的两种以上的混合溶剂等。非水溶剂可以含有将这些溶剂的氢的至少一部分以氟等卤素原子取代而得到的卤素取代体。作为电解质盐,例如可以使用 LiPF_6 等锂盐。

[0027] 分隔件13例如可以使用具有离子透过性和绝缘性的多孔性片。作为多孔性片的具体例,可以举出微多孔薄膜、机织布、无纺布等。作为分隔件13的材质,优选为聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃、纤维素等。分隔件13可以为单层结构、层叠结构中的任意种结构。也可以在分

隔件的表面形成耐热层等。

[0028] 下面对本实施方式的二次电池用电极进行说明。本实施方式的二次电池用电极能够应用于正极11和负极12中的至少任一者。

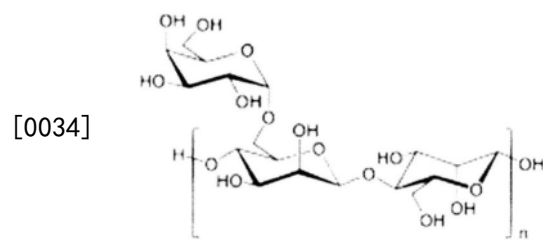
[0029] 二次电池用电极具有集电体和设置在集电体上的复合材料层。在将二次电池用电极应用于正极11的情况下,集电体例如为铝等在正极11的电位范围内稳定的金属的箔、在表层配置有该金属的薄膜等的正极集电体。另外,在将二次电池用电极应用于负极12的情况下,集电体例如为铜等在负极12的电位范围内稳定的金属的箔、在表层配置有该金属的薄膜等的负极集电体。

[0030] 二次电池用电极的复合材料层包含具有金属元素的电极活性物质、非水溶性添加材料和水溶性添加材料。另外,该复合材料层根据需要包含导电材料等。

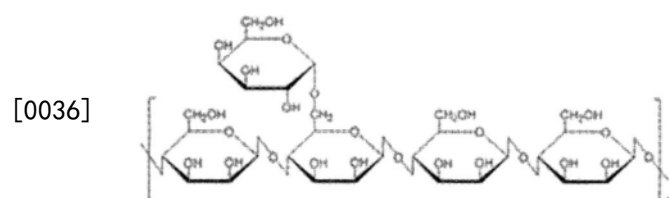
[0031] 非水溶性添加材料例如包含用于活性物质、导电剂等颗粒彼此间的粘结、复合材料层与集电体之间的粘接等的非水溶性粘结剂。作为非水溶性粘结剂例如可举出聚四氟乙烯 (PTFE)、聚偏二氟乙烯 (PVdF) 等氟系树脂、聚丙烯腈 (PAN)、聚酰亚胺、丙烯酸类树脂、聚烯烃等。从粘结性等方面考虑,非水溶性粘结剂优选为氟系树脂,更优选为聚偏二氟乙烯 (PVdF)。作为非水溶性添加材料,在非水溶性粘结剂以外,可举出填充材料等。

[0032] 水溶性添加材料包含多糖类。多糖类能够捕捉因二次电池的重复充放电而从电极活性物质溶出的金属成分。作为多糖类,例如,可举出黄原胶、阿拉伯胶、羧甲基纤维素和果胶等具有羧基的多糖类、卡拉胶等具有磺基的多糖类、瓜尔胶、罗望子胶、刺槐豆胶、支链淀粉、车前籽胶、透明质酸和壳聚糖等。在这些多糖类之中,例如,在从电极活性物质溶出的金属成分的捕捉性较高的等方面考虑,优选为瓜尔胶、刺槐豆胶、具有羧基的多糖类、具有磺基的多糖类,更优选为具有羧基的多糖类、具有磺基的多糖类,特别优选为阿拉伯胶、卡拉胶。

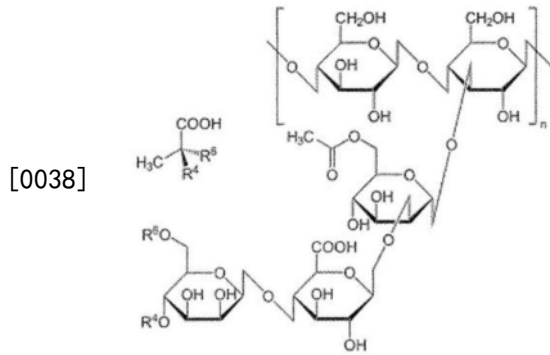
[0033] 瓜尔胶 (GG) 具有在以直链状结合的2分子甘露糖上带有1分子半乳糖的侧链的骨架,由以下的结构式表示。



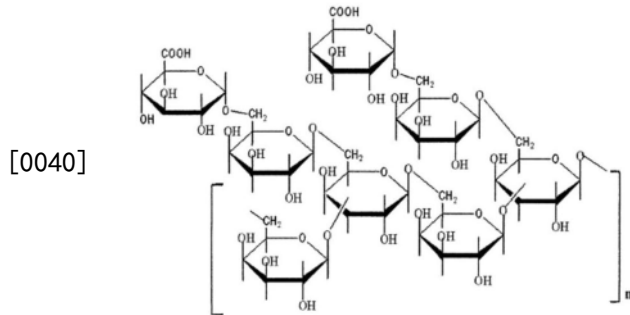
[0035] 刺槐豆胶 (LBG) 具有在以直链状结合的4分子甘露糖上带有1分子半乳糖的侧链的骨架,由以下的结构式表示。



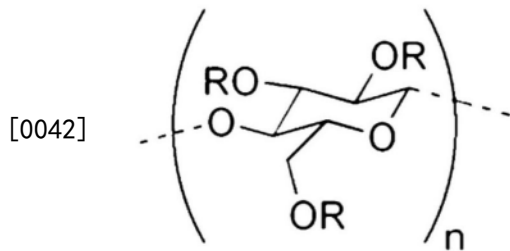
[0037] 黄原胶 (XG) 由2分子葡萄糖、2分子甘露糖和葡糖酸的重复单元构成,由以下的结构式表示。



[0039] 阿拉伯胶 (GA) 由以下的结构式表示。

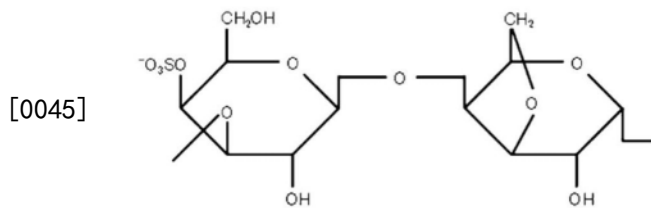


[0041] 对于羧甲基纤维素 (CMC), 例如可举出铵盐类型的羧甲基纤维素等, 由以下的结构式表示。

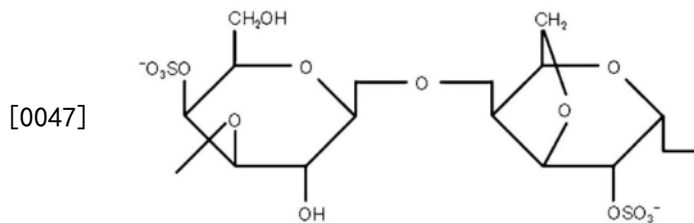


[0043] R=H或CH₂CO₂H

[0044] 对于卡拉胶, 例如, 可举出kappa型卡拉胶 (k-Car)、iota型卡拉胶 (i-Car) 等, 由以下的结构式表示。



[0046] kappa型卡拉胶



[0048] iota型卡拉胶

[0049] 多糖类的粒径大于电极活性物质的粒径。通过使比电极活性物质的粒径大的多糖类分布在复合材料层内,从而多糖类能够有效地捕捉因二次电池的重复充放电而从电极活性物质溶出的金属成分,因此能够抑制二次电池的充放电循环特性的降低。

[0050] 对于多糖类的粒径,在能够有效地捕捉从电极活性物质溶出的金属成分而有效地抑制二次电池的充放电循环特性的降低的方面考虑,例如,多糖类的粒径优选为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下。

[0051] 多糖类的粒径能够如下那样求出。利用扫描型电子显微镜(SEM)来观察二次电池用电极的表面。然后,从电极截面的SEM图像中随机地选择30个多糖类的颗粒。观察选择出的30个颗粒的晶界,确定颗粒的外形,在此基础上求出30个颗粒各自的长径(最长直径),将它们的平均值作为多糖类的粒径。此外,在多糖类构成了二次颗粒的情况下,将上述颗粒改称为二次颗粒。

[0052] 对于多糖类的含量,例如,从进一步抑制二次电池的充放电循环特性的降低的方面考虑,相对于除多糖类以外的复合材料层的质量,多糖类的含量优选为0.1质量%以上且2质量%以下,更优选为0.1质量%以上且1质量%以下。

[0053] 在将二次电池用电极应用于正极11的情况下,对于含有构成复合材料层(即正极复合材料层)的金属元素的电极活性物质(即正极活性物质),例如能够使用含有Li的过渡金属氧化物等。作为在含有Li的过渡金属氧化物中所含有的金属元素,可举出Ni、Co、Mn、Al、B、Mg、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、Sr、Zr、Nb、In、Sn、Ta、W等。其中,优选含有Ni、Co、Mn中的至少一种元素。例如,从能够实现二次电池的高容量化的方面考虑,优选的是,含有Li的过渡金属氧化物具有层状结构,Li的摩尔数(B)相对于Li以外的金属元素的总摩尔数(A)的比(B/A)为1以上,Ni的摩尔数(C)相对于Li以外的金属元素的总摩尔数(A)的比(C/A)为0.5以上。作为含有Li的过渡金属氧化物的层状结构,可举出例如属于空间组R-3m的层状结构、属于空间组C2/m的层状结构等。这些当中,从高容量化、层状结构的稳定性等方面考虑,优选为属于空间组R-3m的层状结构。

[0054] 在将二次电池用电极应用于负极12时,作为含有构成复合材料层(即,负极复合材料层)的金属元素的电极活性物质(即负极活性物质),例如,可举出钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等)等含有Li的金属氧化物、以及锂钴氮化物、锂铁氮化物、锂锰氮化物等含有Li的氮化物等。在使用不包含金属元素的负极活性物质来作为负极活性物质时,由于基本不会考虑金属从负极活性物质溶出的情况,因此,不必将本实施方式的二次电池用电极应用于负极12。此外,作为不包含金属元素的负极活性物质,例如为人造石墨、天然石墨、硬碳、软碳、碳纳米管、活性炭等碳材料等。

[0055] 电极活性物质的粒径只要小于多糖类的粒径即可,例如,正极活性物质的粒径优选为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $3\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下,负极活性物质的粒径优选为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $3\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下。能够利用与多糖类的粒径的测量相同的方法来测量电极活性物质的粒径。

[0056] 在合剂层中,也可以包含导电材料,作为导电材料,例如,可举出炭黑、乙炔黑、科琴黑、石墨、碳纳米管等碳材料。对于导电材料的粒径,例如,从电极内的导电通路的确保等方面考虑,导电材料的粒径优选小于多糖类的粒径。导电材料的粒径例如为 1nm 以上且 1000nm 以下。能够利用与多糖类的粒径的测量相同的方法来测量导电材料的粒径。

[0057] 对于二次电池用电极的制造方法的一个例子进行说明。二次电池用电极的制造方法具有：第1工序，在非水溶剂中对含有金属元素的电极活性物质、非水溶性添加材料和水溶性添加材料等进行混炼而制作糊剂，所述水溶性添加材料包含粒径比所述电极活性物质的粒径大的多糖类；以及第2工序，将糊剂涂布于集电体而形成复合材料层。以往，已知的是，通过使多糖类溶解于水溶剂，从而将多糖类用作粘结剂。但是，在如本实施方式那样未使多糖类溶解于水溶剂、而是将多糖类添加混合于非水溶剂中的情况下，能够想到多糖类未作为粘结剂发挥功能。

[0058] 对于得到糊剂时使用的非水溶剂，例如，可举出N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等。另外，对于得到糊剂时的原料的混炼，例如，通过切碎机、销棒粉碎机、珠磨机、微粒复合化装置(在罐内部高速旋转的具有特殊形状的转子与冲撞板之间产生剪切力的装置)、造粒机、双螺杆挤出混炼机、行星混合机这样的混炼机来进行。

[0059] 对于糊剂的涂布，例如，能够使用狭缝模头涂布机(slits die coater)、逆转辊涂布机、唇口涂布机、刮板涂布机、刮刀涂布机、凹版涂布机和浸渍涂布机等。

[0060] 在第2工序中，优选的是，在将糊剂涂布于集电体之后对复合材料层进行加热而使其干燥。另外，优选利用压延辊等对复合材料层进行压延。对于复合材料层的压延，例如，能够使用辊压机等。

[0061] 实施例

[0062] 以下，通过实施例进一步说明本发明，但本发明并不限于这些实施例。

[0063] <实施例1>

[0064] [正极的制作]

[0065] 在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中，以使由 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 表示的含有Li的过渡金属氧化物：乙炔黑：聚偏二氟乙烯：阿拉伯胶(GA)的质量比成为92：5：3：0.5的方式对它们进行混炼，制作了正极糊剂。将该正极糊剂涂布于铝箔，在使涂膜干燥之后，利用压延辊对涂膜进行压延，由此制作了正极集电体上形成有正极复合材料层的正极。

[0066] [非水电解液的制备]

[0067] 在将氟代碳酸亚乙酯(FEC)、碳酸亚乙酯(EC)和碳酸甲乙酯(EMC)以1：3：6的体积比混合而成的混合溶剂中，以1mol/L的浓度溶解 LiPF_6 ，制备了非水电解液。

[0068] [试验电池单元的制作]

[0069] 将正极和锂金属的负极以隔着分隔件彼此相对的方式层叠而成的电极体和上述非水电解液收纳于硬币形的外壳主体，利用垫片和封口体对硬币形的外壳主体的开口部进行封口，制作了试验电池单元。

[0070] <实施例2>

[0071] 在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中，以使由 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 表示的含有Li的过渡金属氧化物：乙炔黑：聚偏二氟乙烯：阿拉伯胶(GA)的质量比成为92：5：3：1的方式对它们进行混炼，除此以外，与实施例1同样地制作了试验电池单元。

[0072] <实施例3>

[0073] 将阿拉伯胶(GA)变更为瓜尔胶(GG)，除此以外，与实施例1同样地制作了试验电池单元。

[0074] <实施例4>

[0075] 将阿拉伯胶 (GA) 变更为羧甲基纤维素铵 (CMC), 除此以外, 与实施例1同样地制作了试验电池单元。

[0076] <实施例5>

[0077] 在N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 中, 以使由 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 表示的含有Li的过渡金属氧化物: 乙炔黑: 聚偏二氟乙烯: 阿拉伯胶 (GA); 黄原胶 (XG) 的质量比成为92:5:3:0.25:0.25的方式对它们进行混炼, 除此以外, 与实施例1同样地制作了试验电池单元。

[0078] <实施例6>

[0079] 将黄原胶 (XG) 变更为瓜尔胶 (GG), 除此以外, 与实施例5同样地制作了试验电池单元。

[0080] <实施例7>

[0081] 将阿拉伯胶 (GA) 变更为kappa型卡拉胶 (k-Car), 除此以外, 与实施例1同样地制作了试验电池单元。

[0082] <实施例8>

[0083] 将阿拉伯胶 (GA) 变更为iota型卡拉胶 (i-Car), 除此以外, 与实施例1同样地制作了试验电池单元。

[0084] <比较例1>

[0085] 未使用阿拉伯胶 (GA), 除此以外, 与实施例1同样地制作了试验电池单元。

[0086] 在图2中示出在实施例2中使用的正极的表面的SEM图像。如图2所示, 确认了阿拉伯胶的粒径大于正极活性物质的粒径。此外, 在其他实施例中, 通过SEM图像, 也确认了多糖类的粒径大于正极活性物质的粒径, 对此省略利用图进行说明。

[0087] [充放电循环试验A]

[0088] 在25°C的条件下, 将各实施例和比较例1的试验电池单元以0.1C的恒定电流进行恒定电流充电至4.7V, 之后, 以4.7V的电压进行恒定电压充电至电流值成为0.05C。暂停20分钟之后, 以0.1C的恒定电流进行恒定电流放电至2.5V, 并暂停了20分钟。将该充放电 (以下, 称作0.1C充放电) 进行了1个循环。接下来, 以0.2C的恒定电流进行恒定电流充电至4.7V, 之后以4.7V的电压进行恒定电压充电至电流值成为0.1C。暂停20分钟之后, 以0.2C恒定电流进行恒定电流放电至2.5V, 并暂停了20分钟。将该充放电 (以下, 称作0.2C充放电) 进行了25个循环。接下来, 将0.1C充放电进行1个循环, 将0.2C充放电进行25个循环, 最后, 将0.1C充放电进行了1个循环。合计的充放电循环数量为53个循环。

[0089] [金属溶出量的测量]

[0090] 将进行了上述充放电循环试验A后的试验电池单元解体, 取出负极和分隔件, 将它们溶解于HCl。对于溶解于HCl而成的溶液, 利用电感耦合等离子体 (赛默飞世尔科技公司制造的ICP-OES分析器: iCAP7400 ICP-OES) 测量来测量过渡金属的量, 将测量的结果作为从正极活性物质溶出的金属溶出量。将测得的金属溶出量的结果汇总于表1。

[0091] [表1]

| | 多糖类 | | 金属溶出量 |
|--------------|-------|-----------------|---------------|
| | 种类 | 含量 | μg |
| 比较例 1 | - | 0 | 11900 |
| 实施例 1 | GA | 0.5 质量% | 8700 |
| 实施例 2 | GA | 1 质量% | 9200 |
| [0092] 实施例 3 | GG | 0.5 质量% | 9000 |
| 实施例 4 | CMC | 0.5 质量% | 10100 |
| 实施例 5 | GA+XG | 0.25质量%+0.25质量% | 9600 |
| 实施例 6 | GA+GG | 0.25质量%+0.25质量% | 11000 |
| 实施例 7 | k-Car | 0.5 质量% | 9500 |
| 实施例 8 | i-Car | 0.5 质量% | 8100 |

[0093] 与比较例1相比,在实施例1~实施例8的试验电池单元的情况下,抑制了金属溶出量。根据这些结果,可以说,与不包含多糖类的比较例1相比,在包含粒径比正极活性物质的粒径大的多糖类的实施例1~实施例8中,能够抑制金属溶出量。

[0094] <实施例9-1>

[0095] 在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,以使由 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 表示的含有Li的过渡金属氧化物:乙炔黑:聚偏二氟乙烯:瓜尔胶(GG)的质量比成为92:5:3:0.1的方式对它们进行混炼,除此以外,与实施例1同样地制作了试验电池单元。

[0096] <实施例9-2~实施例9-7>

[0097] 在实施例9-2~实施例9-7中,将实施例9-1的瓜尔胶(GG)变更为黄原胶(XG)、刺槐豆胶(LBG)、阿拉伯胶(GA)、羧甲基纤维素铵(CMC)、kappa型卡拉胶(k-Car)、iota型卡拉胶(i-Car),除此以外,与实施例9-1同样地制作了试验电池单元。

[0098] <实施例10-1~实施例10-3>

[0099] 在实施例10-1~实施例10-3中,将实施例1的阿拉伯胶变更为羧甲基纤维素铵(CMC)、kappa型卡拉胶(k-Car)、iota型卡拉胶(i-Car),除此以外,与实施例1同样地制作了试验电池单元。

[0100] <实施例11-1~实施例11-3>

[0101] 在实施例11-1~实施例11-3中,将实施例2的阿拉伯胶变更为羧甲基纤维素铵(CMC)、kappa型卡拉胶(k-Car)、iota型卡拉胶(i-Car),除此以外,与实施例2同样地制作了试验电池单元。

[0102] 对于实施例1、实施例2、实施例9-1~实施例9-7、实施例10-1~实施例10-3、实施例11-1~实施例11-3和比较例1,进行上述充放电循环试验A,计算出容量维持率。将其结果汇总于表2。

[0103] 容量维持率(%) = (第53个循环的放电容量 ÷ 第1个循环的放电容量) × 100

[0104] [表2]

| | 多糖类 | | 53循环容量 维持率 |
|----------------|-------|---------|---------------|
| | 种类 | 含量 | % |
| 实施例 9-1 | GG | 0.1 质量% | 87.6 |
| 实施例 9-2 | XG | 0.1 质量% | 90.3 |
| 实施例 9-3 | LBG | 0.1 质量% | 90.1 |
| 实施例 9-4 | GA | 0.1 质量% | 91.4 |
| 实施例 9-5 | CMC | 0.1 质量% | 90.2 |
| 实施例 9-6 | k-Car | 0.1 质量% | 90.8 |
| [0105] 实施例 9-7 | i-Car | 0.1 质量% | 91.4 |
| 实施例 1 | GA | 0.5 质量% | 90.9 |
| 实施例 10-1 | CMC | 0.5 质量% | 90.0 |
| 实施例 10-2 | k-Car | 0.5 质量% | 90.6 |
| 实施例 10-3 | i-Car | 0.5 质量% | 91.1 |
| 实施例 2 | GA | 1 质量% | 90.6 |
| 实施例 11-1 | CMC | 1 质量% | 90.1 |
| 实施例 11-2 | k-Car | 1 质量% | 89.5 |
| 实施例 11-3 | i-Car | 1 质量% | 88.0 |
| 比较例 1 | - | 0 | 87.3 |

[0106] 实施例1、2、实施例9-1～实施例9-7、实施例10-1～实施例10-3和实施例11-1～实施例11-3的试验电池单元的容量维持率均成为比比较例1的试验电池单元的容量维持率高的值。根据这些结果,可以说,与不包含多糖类的比较例相比,在包含粒径比正极活性物质的粒径大的多糖类的实施例中,能够抑制充放电循环特性的降低。

[0107] <比较例2>

[0108] 使0.25质量份的阿拉伯胶(GA)完全溶解在水中。在向该溶液添加92质量份的作为正极活性物质的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 并进行混合之后,利用热风干燥机使水分蒸发,得到了干燥物。

[0109] 图3是表示比较例2的干燥物的SEM图像。如图3所示,确认了,在正极活性物质的颗粒表面附着有具有比正极活性物质的粒径小的粒径的阿拉伯胶。

[0110] 在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,添加92.5质量份的上述干燥物、5质量份的乙炔黑和3质量份的聚偏二氟乙烯,进行混炼而制作了正极糊剂。使用该正极糊剂,除此以外,与实施例1同样地制作了试验电池单元。

[0111] <实施例12>

[0112] 在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,以使由 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 表示的含有Li的过渡金属氧化物:乙炔黑:聚偏二氟乙烯:阿拉伯胶(GA)的质量比成为92:5:3:0.25的方式对它们进行混炼,除此以外,与实施例1同样地制作了试验电池单元。此外,通过SEM确认了实施例12的正极的表面,其结果是,阿拉伯胶的粒径大于正极活性物质的粒径,对此未图示。

[0113] [充放电循环试验B]

[0114] 在50℃的条件下,将实施例12和比较例2的试验电池单元以0.2C的恒定电流进行恒定电流充电至4.5V,之后,以4.5V的电压进行恒定电压充电至电流值成为0.02C。暂停20分钟之后,以0.1C的恒定电流进行恒定电流放电至2.5V,并暂停了20分钟。将该充放电进行40个循环,通过下式计算出容量维持率。

[0115] 容量维持率(%) = (第40个循环的放电容量 ÷ 第1个循环的放电容量) × 100

[0116] 实施例12的试验电池单元的容量维持率为95.6%。另一方面,比较例2的试验电池单元的容量维持率为94.4%。根据这些结果,可以说,与包含粒径比正极活性物质的粒径小的多糖类的比较例2相比,在包含粒径比正极活性物质的粒径大的多糖类的实施例12中,能够抑制充放电循环特性的降低。

[0117] <比较例3>

[0118] 使0.5质量份的阿拉伯胶(GA)完全溶解在水中。在向该溶液添加92质量份的作为正极活性物质的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 并进行混合之后,利用热风干燥机使水分蒸发,得到了干燥物。使用该干燥物,与比较例2同样地制作了试验电池单元。通过SEM确认了比较例3的干燥物,其结果是,在正极活性物质的颗粒表面附着有具有比正极活性物质的粒径小的粒径的阿拉伯胶。

[0119] <比较例4>

[0120] 使1质量份的阿拉伯胶(GA)完全溶解在水中。在向该溶液添加92质量份的作为正极活性物质的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 并进行混合之后,利用热风干燥机使水分蒸发,得到了干燥物。使用该干燥物,与比较例2同样地制作了试验电池单元。通过SEM确认了比较例4的干燥物,其结果是,在正极活性物质的颗粒表面附着有具有比正极活性物质的粒径小的粒径的阿拉伯胶。

[0121] 对于比较例3和比较例4的试验电池单元,以上述充放电循环试验A的条件进行了53个循环的充放电。求出了此时的容量维持率,其结果是,比较例3为88.1%,比较例4为89.9%。在此,观察实施例1、2、比较例1、3、4的容量维持率的结果,在包含粒径比正极活性物质的粒径大的阿拉伯胶的实施例1和实施例2中,容量维持率最高,其次是包含粒径比正极活性物质的粒径小的阿拉伯胶的比较例3和比较例4,在不包含阿拉伯胶的比较例1中,容量维持率最低。

[0122] <实施例13>

[0123] 在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,以使由 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 表示的含有Li的过渡金属氧化物:乙炔黑:聚偏二氟乙烯:阿拉伯胶(GA)的质量比成为92:5:3:0.1的方式对它们进行混炼,除此以外,与实施例1同样地制作了试验电池单元。

[0124] <实施例14>

[0125] 在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,以使由 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 表示的含有Li的过渡金属氧化物:乙炔黑:聚偏二氟乙烯:阿拉伯胶(GA)的质量比成为92:5:3:0.5的方式对它们进行混炼,除此以外,与实施例1同样地制作了试验电池单元。

[0126] <实施例15>

[0127] 在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,以使由 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 表示的含有Li的过渡金属氧化物:乙炔黑:聚偏二氟乙烯:阿拉伯胶(GA)的质量比成为92:5:3:1的方式对它们进行混

炼,除此以外,与实施例1同样地制作了试验电池单元。

[0128] <比较例5>

[0129] 未添加阿拉伯胶(GA),除此以外,与实施例13同样地制作了试验电池单元。

[0130] 通过SEM确认了实施例13~实施例15的正极的表面,其结果是,阿拉伯胶的粒径均大于正极活性物质的粒径。

[0131] [充放电循环试验C]

[0132] 在25℃的条件下,将实施例13~实施例15和比较例5的试验电池单元以0.1C的恒定电流进行恒定电流充电至4.7V,之后,以4.7V的电压进行恒定电压充电至电流值成为0.05C。暂停20分钟之后,以0.1C的恒定电流进行恒定电流放电至2.5V,并暂停了20分钟。将该充放电(以下,称作0.1C充放电)进行了1个循环。接下来,以0.2C的恒定电流进行恒定电流充电至4.7V,之后以4.7V的电压进行恒定电压充电至电流值成为0.1C。暂停20分钟之后,以0.2C的恒定电流进行恒定电流放电至2.5V,并暂停了20分钟。将该充放电进行了25个循环。接下来,使0.1C充放电进行了1个循环。合计的充放电循环数量为27个循环。

[0133] 对于实施例13~实施例15和比较例5的试验电池单元进行上述充放电循环试验C,通过下式计算出容量维持率。

[0134] 容量维持率(%) = (第27个循环的放电容量 ÷ 第1个循环的放电容量) × 100
实施例13的容量维持率为96.3%,实施例14的容量维持率为96.3%,实施例15的容量维持率为95.7%,比较例5的容量维持率为94.4%。根据这些结果,可以说,与不包含多糖类的比较例相比,在包含粒径比正极活性物质的粒径大的多糖类的实施例中,能够抑制充放电循环特性的降低。

[0135] 附图标记说明

[0136] 10、二次电池;11、正极;12、负极;13、分隔件;14、电极体;16、外壳主体;17、封口体;18、19、绝缘板;20、正极引线;21、负极引线;22、凸出部;23、过滤件;24、下阀体;25、绝缘构件;26、上阀体;27、盖体;28、垫片。

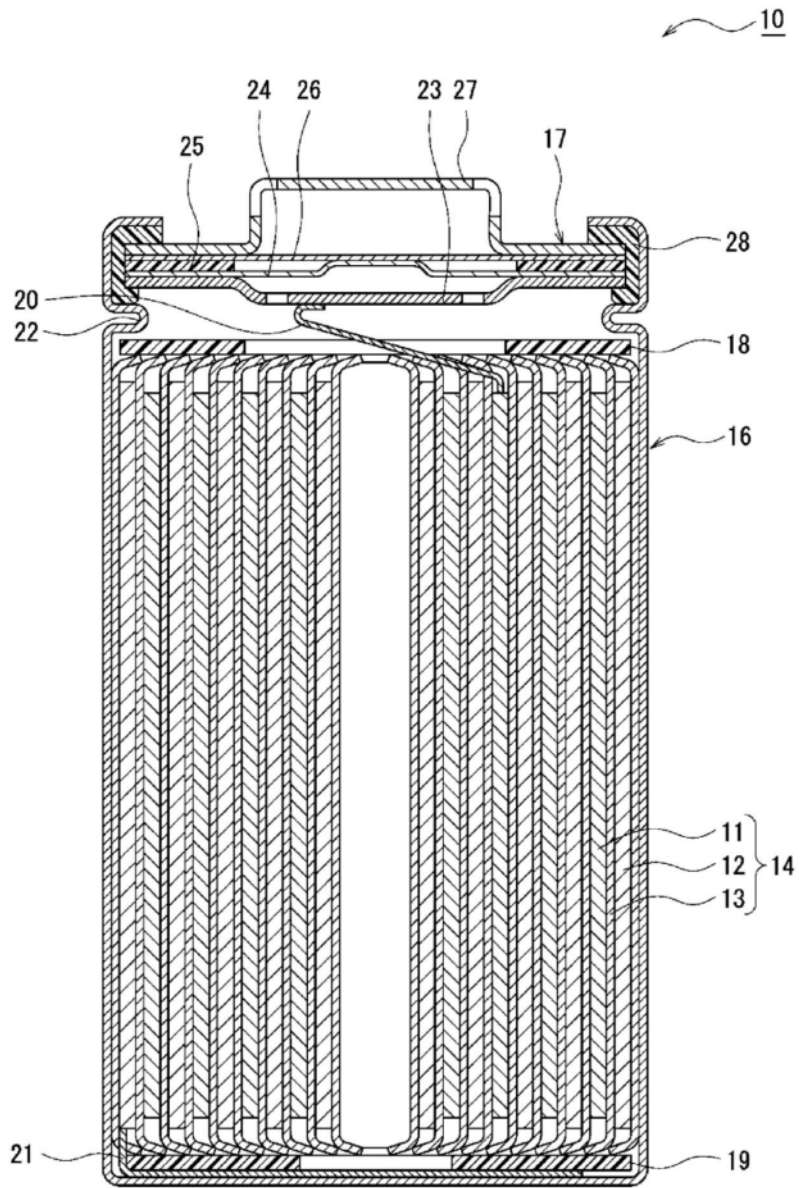


图1

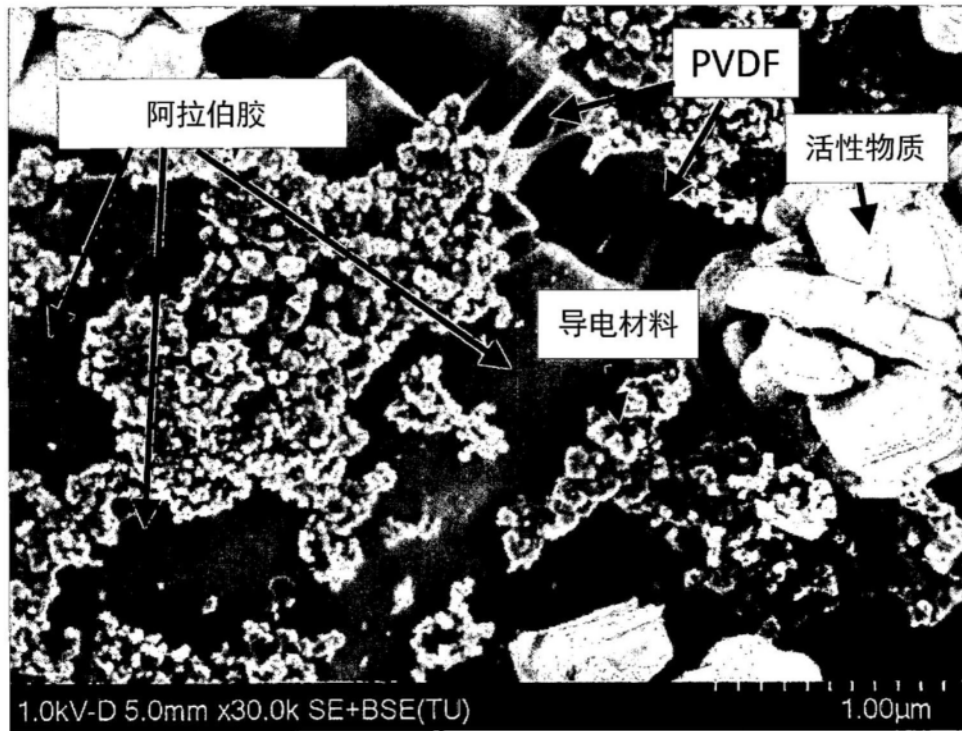


图2

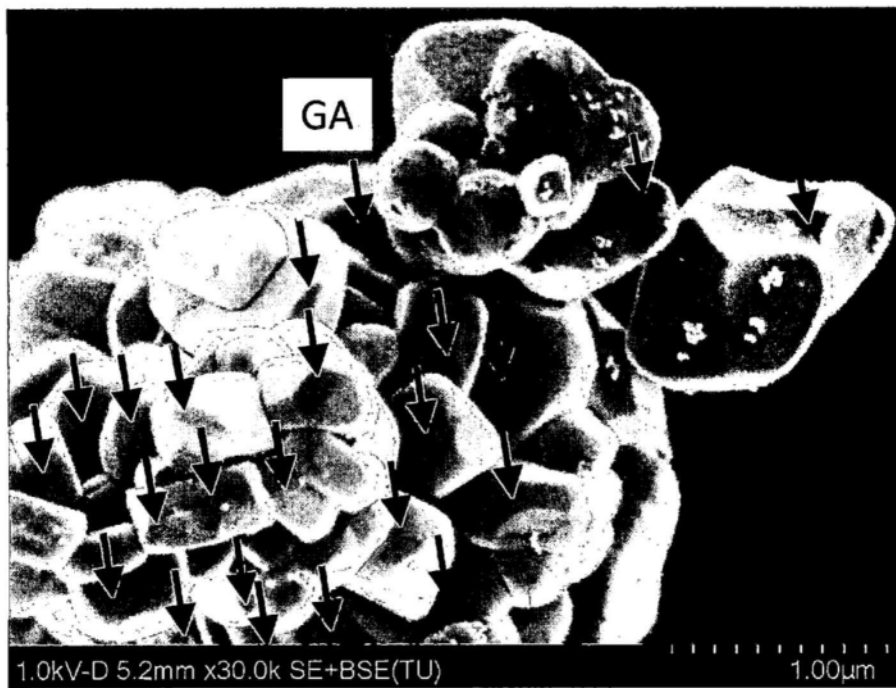


图3