



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102013473 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 06

(21) 申请号 201010265347. 0

(22) 申请日 2010. 08. 26

(30) 优先权数据

2009-203398 2009. 09. 03 JP

(73) 专利权人 索尼公司

地址 日本东京

(72) 发明人 中村利一 辻本尚 尾花良哲

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240

代理人 余刚 吴孟秋

(51) Int. Cl.

H01M 4/137(2010. 01)

H01M 4/1399(2010. 01)

H01M 4/60(2006. 01)

H01M 10/05(2010. 01)

(56) 对比文件

CN 101447561 A, 2009. 06. 03, 全文.

US 2009/0136845 A1, 2009. 05. 28, 全文.

审查员 焦延峰

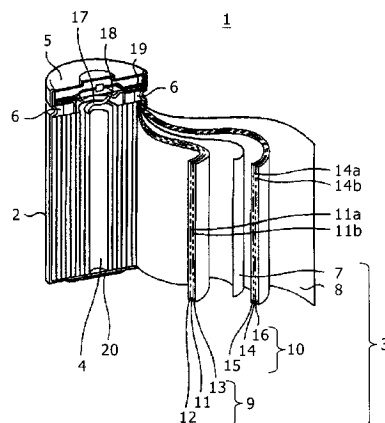
权利要求书2页 说明书18页 附图2页

(54) 发明名称

非水电解质二次电池及其负极、以及负极的制造方法

(57) 摘要

本发明提供了非水电解质二次电池中的负极、制造该负极的方法、以及使用该负极的非水电解质二次电池。其中,该非水电解质二次电池的负极包括:负极活性物质层,包含负极活性物质、包括聚偏二氟乙烯和/或具有聚偏二氟乙烯作为主链的衍生物的聚偏二氟乙烯成分、包括苯乙烯丁二烯聚合物和/或具有苯乙烯丁二烯聚合物作为主链的衍生物的苯乙烯丁二烯成分、具有10至15的亲水亲油平衡值的非离子表面活性剂、以及N-甲基吡咯烷酮;以及箔状负极集电体,在集电体的至少一个主表面上设置有负极活性物质层。



1. 一种非水电解质二次电池的负极,包括:

负极活性物质层,包含负极活性物质、A 包括聚偏二氟乙烯和 / 或具有聚偏二氟乙烯作为主链的衍生物的聚偏二氟乙烯成分、B 包括苯乙烯丁二烯聚合物和 / 或具有苯乙烯丁二烯聚合物作为主链的衍生物的苯乙烯丁二烯成分、C 具有 10 至 15 的亲水亲油平衡值的非离子表面活性剂、以及 DN- 甲基吡咯烷酮 ;以及

箔状负极集电体,在所述集电体的至少一个主表面上设置有所述负极活性物质层。

2. 根据权利要求 1 所述的负极,其中,所述负极活性物质层还包含 E 包括甲基纤维素和 / 或氧化纤维素的疏水纤维素成分。

3. 根据权利要求 1 所述的负极,其中,所述非离子表面活性剂 C 是选自包括以下各项的组中的至少一种 :聚氧化烯烷基醚、聚氧化烯烷基苯基醚和聚氧化烯支链癸基醚。

4. 一种非水电解质二次电池的负极的制造方法,

所述负极包括:

负极活性物质层,包含负极活性物质、A 包括聚偏二氟乙烯和 / 或具有聚偏二氟乙烯作为主链的衍生物的聚偏二氟乙烯成分、B 包括苯乙烯丁二烯聚合物和 / 或具有苯乙烯丁二烯聚合物作为主链的衍生物的苯乙烯丁二烯成分、C 具有 10 至 15 的亲水亲油平衡值的非离子表面活性剂、以及 DN- 甲基吡咯烷酮 ;以及

箔状负极集电体,在所述集电体的至少一个主表面上设置有所述负极活性物质层,

所述方法包括步骤:

制备包含成分 A 至 D 并且具有成分 D 作为分散剂的负极组合物浆料 ;以及

利用所述负极组合物浆料涂覆所述负极集电体的至少一个主表面,随后进行干燥及热处理。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其中,通过使用水溶性分散体状态的成分 B 来制备所述负极组合物浆料。

6. 根据权利要求 4 所述的方法,其中,所述负极组合物浆料还包含 E 包括甲基纤维素和 / 或氧化纤维素的疏水纤维素成分。

7. 根据权利要求 6 所述的方法,其中,基于 100 重量份的所述负极活性物质,包含的成分 E 的量为 0.2 至 1.5 重量份。

8. 根据权利要求 4 所述的方法,其中,基于 100 重量份的所述负极活性物质,成分 A 和成分 B 的总量为 1.5 至 5 重量份。

9. 根据权利要求 4 所述的方法,其中,所述热处理在 100℃ 至 300℃ 的温度下在非氧化气氛中进行。

10. 根据权利要求 4 所述的方法,其中,所述热处理在减压至不超过 1000Pa 的真空气氛下进行。

11. 根据权利要求 4 所述的方法,其中,通过使直流电流通过在热处理前卷绕负极前体而形成的电极卷绕体来进行所述热处理。

12. 根据权利要求 4 所述的方法,其中,

通过使箔芯构件进行压延成型而形成所述负极集电体,以及

在涂覆有所述负极组合物浆料的所述箔芯构件进行干燥和压延成型后进行所述负极集电体的所述热处理,或者

在涂覆有所述负极组合物浆料的所述箔芯构件进行干燥后进行所述热处理,此后,将所述热处理后的主体进行压延成型。

13. 一种非水电解质二次电池,包括:

正极,具有箔状正极集电体,在所述正极集电体的至少一个主表面上设置有正极活性物质层;

负极,具有箔状负极集电体,在所述负极集电体的至少一个主表面上设置有负极活性物质层;

隔膜,用于避免所述正极与所述负极之间的接触;以及

非水电解液,能够参与所述正极和所述负极上的电极反应,

其中,所述负极活性物质层包含负极活性物质、A 包括聚偏二氟乙烯和 / 或具有聚偏二氟乙烯作为主链的衍生物的聚偏二氟乙烯成分、B 包括苯乙烯丁二烯聚合物和 / 或具有苯乙烯丁二烯聚合物作为主链的衍生物的苯乙烯丁二烯成分、C 具有 10 至 15 的亲水亲油平衡值的非离子表面活性剂、以及 DN- 甲基吡咯烷酮。

非水电解质二次电池及其负极、以及负极的制造方法

[0001] 相关申请的参考

[0002] 本发明包含于 2009 年 9 月 3 日向日本专利局提交的日本优先权专利申请 JP 2009-203398 的主题,其全部内容结合于此作为参考。

技术领域

[0003] 本发明涉及非水电解质二次电池的负极、制造该负极的方法、以及使用该负极的非水电解质二次电池。具体而言,本发明涉及用于其中电极形状为箔状或片状并适于形成薄箔片并增大容量的非水电解质二次电池的负极、制造该负极的方法、及使用该负极的非水电解质二次电池。

背景技术

[0004] 近年来,随着通过锂离子二次电池所代表的非水电解质二次电池更大容量的发展趋势,作为用于增大容量的技术,已经进行通过提高电极组合物的体积密度(组合物密度)来提高每个电池的电极组合物的负载重量。

[0005] 对于上述类型的非水电解质二次电池中的负极而言,诸如石墨的碳材料被广泛使用。碳材料示出了伴随充电而变化的体积膨胀系数约为 1.2,该值小于硅和锡类合金负极材料的体积膨胀系数。因此,如果没有像电极板的切割或电解质层(负极组合物层)的剥离或破裂的这样的缺陷,则在理论上碳材料可实现更高容量的电池。

[0006] 在这种环境下,关于使用用于负极的碳材料的非水电解质二次电池,已经尝试了诸如将柔性橡胶成分(例如,苯乙烯丁二烯橡胶)用于负极的负极特性的各种提高。

[0007] 例如,已经众所周知一种负极的制造方法,其中,使用羧甲基纤维素作为增稠剂并且使用橡胶聚合物苯乙烯丁二烯橡胶作为粘结剂(例如,见日本专利第 3286516 号,下文中称作专利文献 1)。在该方法中,制备了作为水溶性分散体的负极组合物浆料,并且在用所述分散体涂覆并干燥后,将负极成型。

[0008] 另一方面,在制造负极时作为粘结剂被广泛使用的聚偏二氟乙烯不溶于水。鉴于此,还提出了这样一种方法,其中,将聚偏二氟乙烯粉末混合在包含羧甲基纤维素和苯乙烯丁二烯橡胶作为主要成分的水性浆料中(例如,见日本专利第 3615472 号和第 3621031 号,下文中,分别称作专利文献 2 和 3)。

[0009] 相反,还提出了这样一种方法,其中,将通过使用 N-甲基吡咯烷酮(被广泛用作有机溶剂)而制备、并且包含聚偏二氟乙烯作为主要成分的溶液与利用脘基改性链端的苯乙烯丁二烯橡胶粉末混合或与苯乙烯丁二烯橡胶粉末混合(尽管该情况没有明确描述)(例如,见日本专利公开第 Hei 11-214012 号,下文中称作专利文献 4)。

[0010] 同时,包含纤维素骨架作为主链的羧甲基纤维素为水溶性增稠剂,因此,在成型负极组合物层时,其被用作水性浆料形成剂或粘结剂。当由此成型的负极板在非氧化气氛中进行热处理时,形成了基于纤维素环开口或在侧链的包括醚键的新键。众所周知,作为新键形成的结果,获得了对于类似于固液界面层的锂离子嵌入/脱嵌效率的提高效果及由于

在热处理时的弱酸化效果而引起的对于碳表面羧基的中和效果。因此,如所知地,表现出对充放电特性的提高效果及在第一次充电期间对气体生成的抑制效果(例如,见日本专利第3191614号,下文中称作专利文献5)。

发明内容

[0011] 但是,在专利文献1中所描述的技术中,CMC(羧甲基纤维素盐)可溶解于水,但不溶于N-甲基吡咯烷酮(NMP)。另外,SBR(苯乙烯丁二烯橡胶)在制造处理期间内也处于水溶分散体状态,但不溶于NMP。因此,存在不可能在NMP体系中进行涂覆材料(浆料)的制备及电极板的制造的问题。

[0012] 此外,在专利文献2至4所描述的技术中,苯乙烯丁二烯橡胶不太溶于N-甲基吡咯烷酮,使其难以类似于水溶分散体情况的良好方式在负极板上反映出平滑橡胶的效果。

[0013] 相反,作为晶体聚合物的聚偏二氟乙烯不溶于水。因此,在聚偏二氟乙烯被应用于水溶性浆料的情况下,难以在N-甲基吡咯烷酮中分散的情况类似的良好方式在负极板上反映出其效果。

[0014] 顺便提及,如果利用腈基等改性苯乙烯丁二烯橡胶粉末的端基,则能将其转换成具有几微米级别的颗粒尺寸的微粒。但是,这种转换处理通常很难进行。鉴于这种难度,并鉴于制造处理期间内的可操作性及保存稳定性,苯乙烯丁二烯橡胶粉末以在溶剂中聚合后作为水溶性分散体而分离的状态而商业化。因此,在市场上,被转换成微粒的苯乙烯丁二烯橡胶粉末的应用性很差。

[0015] 此外,在专利文献5中所描述的技术中,羧甲基纤维素不溶于作为有机溶剂的N-甲基吡咯烷酮。因此,在通过利用N-甲基吡咯烷酮作为分散剂的浆料制造负极板的过程中,不能获得如上所述诸如用于负极组合物层的成型剂功能的各种效果。

[0016] 此外,目前已经设计投入实际使用的将碳材料用于负极的锂离子二次电池中,负极组合物层的体积密度约为1.8g/cc,并且使该密度接近于真实密度2.2g/cc是不容易实现的。

[0017] 实际上,当体积密度达到组合物层真实密度的约90%的高值时(即,当组合物层体积密度达到1.95g/cc时),即使在例如广泛用作负极集电体的铜箔的厚度为12 μ m的情况下,诸如负极板的切割和组合物层的剥落或破裂的缺陷也会变得可见。当尝试将铜箔变得更薄以获得更高容量时,这个问题尤其明显。

[0018] 因此,需要一种非水电解质二次电池的负极,从而使得负极组合物层的体积密度能够增大、能够表现出稳定的负极特性、并确保更高的容量,并且需要一种该负极的制造方法、以及使用该负极的非水电解质二次电池。

[0019] 为了符合上述需要,本发明人进行了深入广泛的研究,发现通过使用预定的表面活性剂能够实现上述需要。根据所述发现,已经完成了本发明。

[0020] 根据本发明的实施方式,提供了一种非水电解质二次电池的负极,包括:

[0021] 负极活性物质层,包含负极活性物质、(A)包括聚偏二氟乙烯和/或包含聚偏二氟乙烯作为主链的衍生物的聚偏二氟乙烯成分、(B)包括苯乙烯丁二烯聚合物和/或具有苯乙烯丁二烯聚合物作为主链的衍生物的苯乙烯丁二烯成分、(C)具有10至15的HLB的非离子表面活性剂、以及(D)N-甲基吡咯烷酮;以及

[0022] 箔状负极集电体,在该集电体的至少一个主表面上设置有负极活性物质层。

[0023] 此外,根据本发明另一实施方式,提供了一种非水电解质二次电池的负极的制造方法,所述负极包括:

[0024] 负极活性物质层,包含负极活性物质、(A) 包括聚偏二氟乙烯和 / 或具有聚偏二氟乙烯作为主链的衍生物的聚偏二氟乙烯成分、(B) 包括苯乙烯丁二烯聚合物和 / 或具有苯乙烯丁二烯聚合物作为主链的衍生物的苯乙烯丁二烯成分、(C) 具有 10 至 15 的 HLB 的非离子表面活性剂、以及 (D) N- 甲基吡咯烷酮;以及

[0025] 箔状负极集电体,在该集电体的至少一个主表面上设置有负极活性物质层,

[0026] 所述方法包括以下步骤:

[0027] 制备包含成分 (A) 至 (D) 并具有成分 (D) 作为分散剂的负极组合物浆料;并且

[0028] 利用负极组合物浆料涂覆负极集电体的至少一个主表面,随后干燥并热处理。

[0029] 此外,根据本发明又一实施方式,提供了一种非水电解质二次电池,包括:正极,具有箔状正极集电体,在该正极集电体的至少一个主表面上设置有正极活性物质层;负极,具有箔状负极集电体,在该负极集电体的至少一个主表面上设置有负极活性物质层;隔膜,用于避免正极与负极之间的接触;以及非水电解液,可用于参与正极和负极上的电极反应,

[0030] 其中,负极活性物质层包含负极活性物质、(A) 包括聚偏二氟乙烯和 / 或具有聚偏二氟乙烯作为主链的衍生物的聚偏二氟乙烯成分、(B) 包括苯乙烯丁二烯聚合物和 / 或具有苯乙烯丁二烯聚合物作为主链的衍生物的苯乙烯丁二烯成分、(C) 具有 10 至 15 的 HLB 的非离子表面活性剂、以及 (D) N- 甲基吡咯烷酮。

[0031] 根据本发明的实施方式,使用预定的表面活性剂,能够提供非水电解质二次电池的负极,使得负极组合物层的体积密度能够增大,表现出稳定的负极特性,并确保更高的容量。本发明还能提供负极的制造方法,以及使用该负极的非水电解质二次电池。

附图说明

[0032] 图 1A 和图 1B 分别是示出了用于示出根据本发明实施方式的非水电解质二次电池的分解透视图和截面图;并且

[0033] 图 2 是示出了二次电池的循环特性的示图。

具体实施方式

[0034] 现在,将在下面描述根据本发明实施方式的非水电解质二次电池的负极。

[0035] 如上所述,根据本发明实施方式非水电解质二次电池的负极具有形状为箔状的负极集电体和负极活性物质层。负极活性物质层形成在负极集电体的至少一个主表面上,具体地,形成在负极集电体的正面表面和 / 或背面表面上。

[0036] 另外,利用随后将描述的负极组合物浆料形成负极活性物质层,并且该负极活性物质层包含负极活性物质、(A) 聚偏二氟乙烯成分、(B) 苯乙烯丁二烯成分、(C) 具有 10 至 15 的亲水亲油平衡值 (HLB) 的非离子表面活性剂、以及 (D) N- 甲基吡咯烷酮。

[0037] < 负极集电体 >

[0038] 负极集电体形状为箔状或片状,并且由厚度通常为 $7\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 的诸如铜箔、镍箔及不锈钢箔的金属箔构成。负极集电体可以通过电解沉积制备,或可以通过使箔芯构件

进行压延处理来制备。

[0039] < 负极活性物质层 >

[0040] 负极活性物质层包含如上所述的成分 (A) 至 (D), 并且形成在正面表面和 / 或背面表面上 (对应于随后描述的电极卷绕体中的内表面和 / 或外表面) 。

[0041] 此处, 在实际的电池制造处理中, 通常, 由单个箔状负极集电体 (负极集电体片) 制造多个负极 (负极板) 。换言之, 例如, 在单个箔状负极集电体的正面表面上形成多个负极活性物质层。

[0042] 另外, 对应于利用负极组合物浆料进行涂覆的涂覆处理, 每个负极活性物质层具有涂覆起始端部 (这里开始进行涂覆) 和涂覆结束端部 (这里完成涂覆 (停止)) 。此外, 在相邻的负极活性物质层之间存在对应于间歇涂覆操作的未涂覆阶段的未涂覆部。顺便提及, 在未涂覆部中, 暴露出箔状负极集电体。此外, 通常, 涂覆起始端部和涂覆结束端部与箔状集电体的暴露部分邻接。

[0043] [负极活性物质]

[0044] 负极活性物质的实例包括能够嵌入和脱嵌 (吸附和脱附) 锂的碳材料、能够与锂合金化的金属、包含任意这些金属的合金化合物等。在本发明中, 碳材料被用作负极活性物质。

[0045] 碳材料的实例包括难石墨化碳、诸如人工石墨和天然石墨等的石墨、热解碳、焦炭 (沥青焦炭、针状焦炭、石油焦炭等) 、玻璃碳、有机聚合物烧成材料 (通过在适当温度下焙烧而将酚醛树脂、呋喃树脂等碳化所获得的材料) 、活性炭及碳纤维, 它们可以单独使用或任意组合使用。

[0046] 另外, 可以在制造电池之后, 在电池中电化学地进行将锂嵌入负极活性物质层。可选地, 可以在电池制造之后或之前, 通过从正极或除正极之外的锂源提供的锂而进行嵌入, 或通过电化学嵌入进行嵌入。此外, 可以在合成负极活性物质时合成含锂材料, 或者可以在制造电池时将锂结合在负极活性物质中。

[0047] [(A) 聚偏二氟乙烯成分]

[0048] 能够被用作成分 (A) 的材料的实例包括聚偏二氟乙烯 (下文中, 有时缩写为 “PVdF”) 及具有 PVdF 作为主链的衍生物。通常, 成分 (A) 在负极中或在负极活性物质层中用作粘合剂。

[0049] 具有 PVdF 作为主链的衍生物的实例包括 PVdF 的改性材料、通过将偏二氟乙烯与不饱和二元酸单酯进行共聚所获得的偏二氟乙烯共聚物、偏二氟乙烯共聚物的硅烷改性材料、以及四氟乙烯和六氟丙烯 (HFP) 的共聚物 (PTFE-HFP) 。

[0050] 顺便提及, 这些 PVdF 衍生物可以两种以上混合使用, 或者与 PVdF 混合使用。

[0051] [(B) 苯乙烯丁二烯成分]

[0052] 成分 (B) 的实例包括苯乙烯丁二烯橡胶 (下文中, 往往缩写为 “SBR”) 和具有 SBR 作为主链的衍生物。通常, 成分 (B) 在负极中或在负极活性物质层中用作柔软剂。

[0053] 具有 SBR 作为主链的衍生物的实例包括利用羧酸盐诸如羧酸锂盐、羧酸钠盐等进行改性所获得的衍生物。

[0054] 顺便提及, 这些 SBR 衍生物可以两种以上混合使用, 或者与 SBR 混合使用。

[0055] [(C) 具有 10 至 15 的 HLB 的非离子表面活性剂]

[0056] 成分 (C) 不受具体限制, 只要其为具有 10 至 15 的 HLB 的表面活性剂即可。成分 (C) 的实例包括聚氧化烯烷基醚、聚氧化烯烷基苯基醚、聚氧化烯支链癸基醚、以及它们的任意混合物。

[0057] 聚氧化烯烷基苯基醚的优选实例包括聚氧化乙烯烷基苯基醚; 聚氧化烯支链癸基醚的优选实例包括聚氧化乙烯异癸基醚、聚氧化烯异十三烷基醚、以及聚氧化乙烯异十三烷基醚。

[0058] 如果 HLB 小于 10 或大于 15, 则用于形成负极活性物质层的负极组合物浆料会团聚, 因此, 不能被均匀地涂覆于负极集电体。此外, 在这种情况下, 所获得的负极活性物质层的剥离强度或拉伸强度不足。

[0059] 另外, 由于阴离子表面活性剂和阳离子表面活性剂会导致负极组合物浆料的团聚, 因此它们是不合适的。

[0060] [(D) N- 甲基吡咯烷酮]

[0061] 作为成分 (D) 的 N- 甲基吡咯烷酮 (下文中, 有时缩写为“NMP”) 用作负极组合物浆料的溶剂 (分散剂)。

[0062] [(E) 疏水性纤维素成分]

[0063] 作为成分 (E) 的疏水性纤维素成分的实例包括甲基纤维素和氧化纤维素, 它们可以混合使用。

[0064] 作为根据本发明实施方式的非水电解质二次电池的负极的必需成分的成分 (E) 用作随后描述的负极组合物浆料的增稠剂。

[0065] 如上所述, 根据本发明实施方式的非水电解质二次电池的负极包含了作为必需成分的成分 (A) 至 (D), 成分 (E) 作为可选成分, 此外, 除成分 (E) 之外的其他添加剂也可以包含在负极中。

[0066] 即使当负极活性物质层的体积密度被增大至接近于负极活性物质层真实密度的值时, 如上所述非水电解质二次电池的负极也会实现负极的稳定的负极性能, 而不会有作为负极的任何问题或不便之处。因此, 通过使用这样的负极所制造的非水电解质二次电池在设计的自由度方面很优异, 并且在容量和特性方面, 伴随体积密度的增大, 电池显示出很小的在设计上的损失。

[0067] 例如, 在使用碳材料作为负极活性物质的负极中, 即使当体积密度高为负极活性物质层的真实密度的约 90% 时 (即, 即使当负极活性物质层的体积密度约为 1.95g/cc 时), 也能够获得上述优点。

[0068] 另外, 具体地, 能够获得良好的负极, 其在整个部分平坦并具有均匀厚度 (特别地, 在间歇涂覆中在涂覆起始端部和涂覆结束 (停止) 端部具有很小粗糙度)。这样能够避免由于在负极未涂覆部分的压按压力累积所产生的破坏或破裂的问题。

[0069] 现在, 将在下面描述根据本发明实施方式的非水电解质二次电池的负极的制造方法。

[0070] 制造方法包括步骤: 制备包含上述成分 (A)、(B)、(C) 及作为分散剂的成分 (D) 的负极组合物浆料, 可选地, 还具有成分 (E) (组合物浆料制备步骤), 并利用负极组合物浆料涂覆负极集电体的至少一个主表面, 随后, 进行干燥和热处理 (活性物质层形成步骤), 从而制造如上所述的非水电解质二次电池的负极。

[0071] < 负极组合物浆料制备步骤 >

[0072] [作为成分 (B) 的水溶性分散体的制备和使用]

[0073] 在组合物浆料制备步骤中,通常,以水溶性分散体的状态使用成分 (B)。这样能够使得大部分的已经转化成胶体的分散体状态,相对于专利文献 3 等中所使用的 SBR 微粒粉末,对于分散剂更加稳定。此外,使其能够提高市场上的材料的实用性,因此,降低了成本。

[0074] 顺便提及,成分 (B) (SBR 成分) 的水溶性分散体的制备不受具体限制,并且可以根据现有技术通过下面的方法来执行。

[0075] [成分 (B) 的分散体的改性]

[0076] 通过添加非离子表面活性剂作为上述成分 (C) 来进行分散体的改性,由此,水溶性分散体的成分 (B) (SBR 成分) 被转化成具有成分 (D) (NMP) 作为分散剂的分散体 (这种分散体往往称作“SBR 改性的分散体”)。

[0077] [成分 (A) 的 NMP 分散体的制备]

[0078] 通过在成分 (D) (NMP) 中分散或溶解成分 (A) (PVdF 成分) 来进行该步骤,从而获得 PVdF 成分的 NMP 分散体 (这种分散体往往称作“PVdF-NMP 分散体”)。

[0079] PVdF 成分在 NMP 中有很好的可溶性。因此,能够通过将 PVdF 成分粉末添加至 NMP 来获得 PVdF-NMP 分散体,随后,根据常用方法进行混合。

[0080] [分散体的混合及活性物质的添加]

[0081] 通过混合 SBR 改性的分散体和已经如上所述所获得的 PVdF-NMP 分散体来进行该步骤。

[0082] 另外,负极活性物质可以被添加至两种分散体的任意一种中,并且可在混合两种分散体期间或之后进行添加。此外,该处理按以下进行:通过最初使用少于规定量的 NMP、并在混合分散体期间或之后利用 NMP 稀释分散体混合物,从而使 NMP 量达到规定量。

[0083] 通过这种处理,能够获得具有良好浆料性能的负极组合物浆料。随后,将描述这点。

[0084] [成分 (E) 的添加]

[0085] 作为成分 (E) 的疏水纤维素成分的添加不是必需的,但这种添加提供了如专利文献 5 中所描述的效果。

[0086] 与羧甲基纤维素 (CMC) 不同,作为疏水纤维素的甲基纤维素和氧化纤维素可溶于 NMP,因此,可优选被用在根据本发明实施方式的非水电解质二次电池的制造方法中。

[0087] 另外,这样的成分 (E) 可以被混合在包含 NMP 作为分散剂的溶液或分散体中。在这种情况下,可以制备包含分散或溶解在 NMP 中的疏水纤维素的疏水纤维素分散体,并且在混合上述分散体后,可以将这种分散体添加至负极组合物浆料。可选地,疏水纤维素可以直接添加至上述 SBR 改性分散体或 PVdF-NMP 分散体,或者添加至负极组合物浆料。

[0088] 如上所述的负极组合物浆料的使用具有以下优势。

[0089] 在该实施方式中,制备并使用了 SBR 改性的分散体。通过在 SBR 制造处理中在预定溶剂中将聚合状态的 SBR 聚合物分离并提取至水层中来生产用于该制备的水溶性 SBR 分散体。因此,相比于将被制成可生产诸如扁平微粒的微粒的 SBR 粉末直接溶解在 NMP 中的情况,可确保高分散度,并且能够获得更好的分散状态。

[0090] 另外,SBR 在 NMP 中溶解性很低,使得必须将 SBR 转化成微粒以获得其在 NMP 中的

良好分散。但是,不仅 SBR 的粉末而且树脂的粉末通常具有粉尘燃烧或爆炸的危险,因此,它们不适于被转化成微粒。鉴于此,作为安全使用高分散度的微粒状态的树脂的方法,通过在溶剂中聚合的树脂作为水溶性分散体被分离并提取的方法所获得的这些树脂体系被制造者商业化。

[0091] 如上所述,在该实施方式中,使用了 SBR 成分的水溶性分散体,并且在 NMP 分散体中通过使用预定的表面活性剂将其改性,从而可将 SBR 成分分散或溶解在 NMP 中,同时维持高分散状态。因此,能够提供用于锂离子二次电池的稳定的负极组合物浆料。

[0092] 另外,通过充分混合上述 SBR 改性的分散体与 PVdF-NMP 分散体,能够制备混合浆料,同时,维持这二种分散体的良好的分散状态。因此,能够合适地表现出这两种成分的优势,诸如作为晶体聚合物的聚偏二氟乙烯的强结合力及苯乙烯丁二烯橡胶的柔性。

[0093] 这样能够根据电池容量增大的进展避免诸如由于压按压力的累积所引起的负极集电体的未涂覆部分的破坏或破裂的问题,该问题在追求要形成的负极活性物质层的超过真实密度的 80% 的高体积密度时,将会产生。

[0094] 顺便提及,在以适当比率混合 SBR 改性的分散体和 PVdF-NMP 分散体的情况下,即使当负极活性物质层的体积密度高至真实密度的约 90% 时,也能实现 SBR 的橡胶弹性和 PVdF 的晶体高粘附力。

[0095] 此外,在上述负极组合物浆料中混合甲基纤维素或羟丙基甲基纤维素等的疏水性浆料的情况下,浆料的流变性能增强,使所述体系接近于牛顿粘弹性体系,其中,粘性的变化与剪切速率成比例。因此,负极组合物浆料在其应用于负极集电体时表现出良好的扩展性,并且确保了对于间歇涂覆操作的良好响应。

[0096] 具体地,这种负极组合物浆料在用其涂覆负极集电体的过程中表现出良好的扩展性和良好的截断性。因此,浆料对于间歇涂覆操作表现出令人满意的跟随性。因此,能够清晰地形成未涂覆部以及涂覆起始端部和涂覆结束端部的形状。

[0097] 因此,能够获得在涂覆表面、未涂覆部分、涂覆起始端部、及涂覆结束端部处具有很小粗糙度的良好的负极活性物质层。在非水电解质二次电池中,这对体积密度的提高及容量的增大有贡献。此外,能够消除由于压按压力的累积所引起的未涂覆部分的破坏或破裂。

[0098] 顺便提及,羧甲基纤维素(CMC)不溶于作为有机溶剂的 N-甲基吡咯烷酮。因此,通过使用具有 N-甲基吡咯烷酮作为分散剂的浆料所制备的负极不能表现出上述的负极成型剂等的功能。

[0099] 另一方面,尽管由于在水中产生大量气泡而使利用水的使用很难,但是甲基纤维素和氧化纤维素能够分散或溶解于 N-甲基吡咯烷酮中。因此,在使用包含 N-甲基吡咯烷酮作为分散剂的浆料来制造负极的情况下,甲基纤维素和氧化纤维素用作负极成型剂,并且能够增强所获得的负极特性。此外,能够实现热处理后的充放电特性及气体生成抑制效果等的改善。

[0100] 在上述负极组合物浆料中,能够根据所期望的负极特性及电池特性适当地改变成分的含量。但是,通常,基于 100 重量份的负极活性物质,期望 PVdF 成分(A)和 SBR 成分(B)的总量为 1.5 至 5 重量份,优选为 2 至 4 重量份。

[0101] 如果两种成分总量小于 1.5 重量份,则所获得的负极活性物质会发生剥离。另一

方面,如果两种成分总量超过 5 重量份,则所获得的负极活性物质的多孔性会被破坏,并且充放电特性会降低。

[0102] 顺便提及,PVdF 成分 (A) 与 SBR 成分 (B) 的混合比率 PVdF/SBR,按重量比,优选在 9.5/0.5 至 2/8 的范围内,更优选在 9/1 至 3/7 的范围内。

[0103] 随着在压延成型后的负极活性物质层的密度达到真实密度,由于 SBR 成分的橡胶弹性而引起的回复力及 PVdF 成分的晶体硬化在负极活性物质层中作为反应力起作用。这导致不增加 PVdF 的比例,则很难维持负极活性物质层的粘附强度。

[0104] 另外,基于 100 重量份的负极活性物质,包含纤维素骨架作为主链的甲基纤维素或羟丙基甲基纤维素 (E) 期望以 0.2 至 1.5 重量份的量进行混合。

[0105] 如果该量小于 0.2 重量份,则所获得的负极组合物浆料的流变性能不会得到改善。此外,不会展现出由于当热处理时侧链或纤维素环打开而引起的由伪 SEI 效果引起的速率特性和充放电特性的改善效果。另一方面,如果所述量大于 1.5 重量份,则会过多地增大电阻。

[0106] 另外,基于 100 重量份的负极活性物质,期望非离子表面活性剂 (C) 以 0.2 至 1.5 重量份的量进行混合。

[0107] < 活性物质层形成步骤 >

[0108] [涂覆步骤]

[0109] 利用如上述所获得的负极组合物浆料涂覆负极集电体的至少一个主表面,即,负极集电体的正面表面和背面表面的至少之一。

[0110] 例如,通过刮刀、间断直接涂覆 (comma direct coating)、挤压喷嘴模涂覆、照相凹版涂覆、上拉系统等来进行涂覆,并且期望使用配备了间歇涂覆设备的这些系统中的一个。

[0111] 顺便提及,如上所述,在单个负极集电体片上形成多个负极活性物质层,并且在负极活性物质层之间执行间歇涂覆操作的未涂覆阶段。

[0112] [干燥步骤]

[0113] 从电极组合物层的形成性能的角度考虑,期望使用热气干燥系统作为诸如空气漂浮系统的传送系统。更优选地,使用添加了除热式加热的干燥系统,诸如远红外至中红外辐射加热系统、使直流电流通过芯构件的加热系统等。另外,优选通过以不同条件将干燥区划分为多个区域组并通过以符合干燥状态的形式控制温度和气流量来进行热气干燥。

[0114] 温度可以为 80°C 至 150°C,并且考虑到溶剂蒸气压与排气流量之间的关系来设定气流量,从而能够实现最佳干燥。

[0115] [热处理步骤]

[0116] 优选在诸如惰性气体或抽真空条件的非氧化气氛中进行加热处理。这是用于防止例如铜箔的负极集电体的氧化,并且用于促成或提高在活性物质层中用作增稠剂的疏水性纤维素成分的热熔融或分解、用作粘结剂的 PVdF 或 SBR 的熔融或渗透、通过孔隙的形成引起的电解液吸收或保持能力等。

[0117] 此处,惰性气体的实例包括氩气和氮气,并且热处理温度优选在 100°C 至 300°C 范围内。

[0118] 另外,优选在真空或减压至 1000Pa 以下的低压下进行抽真空条件下的热处理。

[0119] 用于该热处理的加热方法不受具体限制。但是,从提高对增稠剂的热分解效果或增大产率的角度考虑,利用这样的方法进行加热,其中,热处理前的负极前体被卷绕,从而形成电极卷绕体(通常为直径电极卷绕体),并且直流电流通过电极卷绕体,从而在非氧化气氛中或在抽真空条件下进行加热。

[0120] 作为这样的热处理的结果,能够提高所获得负极的充放电特性、高载荷放电率放电特性以及低温特性,并且能够减小所生成的气体量。

[0121] [压延步骤]

[0122] 压延步骤在根据本发明实施方式的负极的制造方法中不是必需的步骤。但是,通过将用于形成负极的芯构件进行压延,可获得负极集电体。

[0123] 另外,可以在利用负极组合物浆料涂覆芯构件并进行干燥及热处理之后,进行压延处理。可选地,可以在进行利用负极组合物浆料涂覆芯构件并烘干之后进行压延处理;在这种情况下,在压延处理后进行热处理,从而获得根据本发明实施方式的负极。

[0124] 顺便提及,很自然地,当利用负极组合物浆料涂覆通过压延芯构件所获得的负极集电体,随后进行干燥以及热处理时,能够获得根据发明实施方式的负极。

[0125] [压按步骤和切割步骤]

[0126] 压按步骤也不是必需的步骤。但是,根据所期望的负极电解质层的体积密度,可以在热处理后进行压按处理。

[0127] 同时,切割步骤也不是必需的步骤。但是,由于通常在单个负极集电体上形成多个负极活性物质层,所以如果由此所获得的配件被适当地切割,则能够获得多个负极。

[0128] 因此,切割步骤为这样的步骤,其中将其上利用活性物质层(组合物层)而设置有预定的集电体箔的电极板切割至符合所期望的电池尺寸的电极板宽度。将切割后所获得的电极板用于构成电极元件(一组电极)。

[0129] 现在,将在下面描述根据本发明实施方式的非水电解质二次电池。

[0130] 在这个实施方式中,作为实例将描述如通过图 1A 中的部分切割透视图所示的所谓元件卷绕型的圆柱形电池的情况。

[0131] 首先,将描述根据该实施方式的非水电解质二次电池的构造。

[0132] 在该实施方式中,电池 1 具有这样一种构造,其中,将卷绕体 3(电极卷绕体)以中心销 4(没有示出)作为中心设置在顶部开口式圆柱形电池壳 2 内部,并且电池壳 2 利用电池盖 5 密封。

[0133] 例如,电池壳 2 由镀镍的铁壳构成。卷绕体 3 具有这样的构造,其中,被卷绕成卷绕体形状的正极 9 和负极 10 设定为彼此相对,其间设置有包含电解质的卷绕隔膜 7 和 8。

[0134] 电池盖 5 在其内部设置有安全阀机构 18 及热敏电阻元件(PTC(正温度系数)元件),并且利用其间的垫圈 6 进行嵌塞而连接至电池壳 2。换言之,通过电池壳 2 和电池盖 5 密封电池壳 1 的内部。

[0135] 安全阀机构 18 通过 PTC 元件而电连接至电池盖 5。当电池的内压由于内部短路或外部加热而达到或超过预定值时,例如,结合盘被反转,从而破坏电池盖 5 与卷绕体 3 之间的电连接。此处,热敏电阻元件为随温度升高使电阻增大从而用于限制电流的元件,从而防止由于大电流而产生的异常热发生。

[0136] 图 1B 示意性地示出了卷绕体 3 的截面结构。

[0137] 在该实施方式中,卷绕体 3 具有这样的构造,其中,将带状(片状)形状的正极 9 和负极 10 设置为通过其间的含电解质的隔膜 7 和 8 而彼此相对,并且所得堆叠体被卷绕为卷绕体的形式。

[0138] 将由例如铝构成的正极引线和由例如镍构成的负极引线(没有示出)分别连接至卷绕体 3 的正极 9 和负极 10。正极引线被焊接至安全阀机构 18,从而与电池盖 5 电连接。负极引线通过直接焊接至电池壳 2 而进行电连接。

[0139] 此处,例如,正极 9 具有正极集电体 11,该正极集电体 11 具有作为卷绕结构的内表面的第一主表面 11a 及作为卷绕结构的外表面的第二主表面 11b。在第一主表面 11a 侧上形成内部正极活性物质层 12,并且在第二主表面 11b 侧上形成外部正极活性物质层 13。

[0140] 内部正极活性物质层 12 和外部正极活性物质层 13 优选通过根据所期望的电池构造和/或特性从如随后所描述的能够进行锂的嵌入或脱嵌的材料中选择一种材料而形成。此外,正极活性物质层可以不必同时形成在卷绕体的内表面和外表面两个面上。例如,正极集电体 11 可以由铝、镍、不锈钢等形成。

[0141] 另外,内部正极活性物质层 12 和外部正极活性物质层 13 可以包含正极活性物质,并且可选地包含诸如碳材料的导电助剂以及诸如聚偏二氟乙烯的粘结剂。

[0142] 例如,正极活性物质优选为包括锂和过渡金属的含锂金属化合物氧化物,例如由通式 Li_xMO_2 所表示,并包含足够量的锂(Li)。这样的含锂金属化合物氧化物能够生成高电压,并且由于其高密度,因此能够使二次电池的容量进一步提高。

[0143] 顺便提及,通式中的 M 为至少一种过渡金属,优选实例为选自自由钴、镍及锰所组成的组中的至少一种。x 值根据电池的充/放电状态而变化,通常在 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 的范围内。

[0144] 这样的含锂金属化合物氧化物的具体实例包括 LiCoO_2 和 LiNiO_2 。作为正极活性物质,可以单独使用含锂金属化合物氧化物或其中两种以上的组合。

[0145] 形成正极 9,从而减少内部正极活性物质层 12 和外部正极活性物质层 13 中的杂质,具体地说,不相干的金属成分或水。

[0146] 另外,正极 9 的内部正极活性物质层 12 和外部正极活性物质层 13 应该以对应于每 1g 稳态(例如,在充放电循环重复约 5 次后)的负极碳材料不小于 250mAh/g 的充/放电容量的量而包含 Li。以上述方式,优选正极活性物质层 12 和 13 以对应于不小于 300mAh 的充/放电容量、更优选为不小于 330mAh 的充/放电容量的量而包含 Li。

[0147] 顺便提及, Li 可以不必完全从内部正极活性物质层 12 和外部正极活性物质层 13 提供。例如,在随后描述的溶剂中,满足存在的 Li 的量对应于每 1g 电池系统中的碳材料不小于 250mAh 的充/放电容量。根据电池放电容量的测量来适当地选择 Li 含量。

[0148] 另一方面,已经描述了构成负极 10、内部负极活性物质层 15 及外部负极活性物质层 16 的材料等要素,因此,此处省略对它们的描述。

[0149] 形成负极 10,从而减小在内部负极活性物质层 15 和外部负极活性物质层 16 中的杂质,具体地说,不相干的金属化合物或水。

[0150] 此外,可以在电池制造后在电池中电化学地进行利用锂嵌入负极活性物质层,或者通过在电池制造之后或之前从正极或除正极之外的其他锂源提供锂而电化学地进行利用锂嵌入负极活性物质层。此外,可以在合成各种材料的阶段合成含锂材料,从而可以在制

造电池时将锂结合至负极中。

[0151] 设置隔膜 7 和 8, 用于防止由于正极 9 与负极 10 之间的物理接触所引起的短路的发生, 同时允许锂离子通过。例如, 隔膜 7 和 8 各自均由诸如聚乙烯膜、聚丙烯膜等的微孔聚烯烃膜构成。

[0152] 为了确保安全, 优选隔膜 7 和 8 具有通过在预定温度 (例如, 120°C) 或以上时通过热熔引起它们的孔的闭合使电阻升高而切断电流的功能。

[0153] 另外, 隔膜 7 和 8 利用电解液 (没有示出) 浸渍。在这个实施方式中, 例如, 电解液包含非水溶剂及作为在溶剂中溶解的电解质盐的锂盐, 并且可选地包含各种添加剂。

[0154] 非水溶剂的实例包括碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、 γ -丁内酯、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧戊环、4-甲基-1,3-二氧戊环、二乙醚、环丁砜、甲基环丁砜、乙腈、丙腈、苯甲醚、乙酸酯、丙酸酯等。

[0155] 顺便提及, 可以单独使用这些非水溶剂或使用其中两种以上的混合物。

[0156] 在以混合方式使用两种以上非水溶剂的情况下, 具体地, 优选使用碳酸亚乙酯作为主要溶剂, 并且使用不对称链碳酸酯 (例如, 碳酸甲乙酯或碳酸甲丙酯) 作为添加至主要溶剂的第二成分。

[0157] 此外, 还可以使用碳酸甲乙酯和碳酸二甲酯的混合溶剂。在这种情况下, 碳酸亚乙酯与第二成分溶剂的按体积计的混合比率优选范围为 7 : 3 至 3 : 7。此外, 在使用上述混合溶剂作为第二成分溶剂的情况下, 碳酸甲乙酯与碳酸二甲酯的体积比优选范围为 2 : 8 至 9 : 1。

[0158] 第二成分的添加抑制了主要溶剂的分解。此外, 第二成分的添加增强了导电性, 从而提高了电流特性, 降低了电解液的凝固点, 从而提高了低温特性, 并降低了与锂金属的反应性, 从而提高了安全性。

[0159] 作为电解质盐, 优选使用 LiPF_6 , 但是, 能够使用通常用于这种类型电池的任意电解质盐。能够用作电解质盐的锂盐的实例包括 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 LiCl 及 LiBr 。在这些中, 优选为 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 及 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$, 并且特别优选为 LiPF_6 和 LiBF_4 。

[0160] 可以单独使用这些锂盐或通过混合使用其中二者以上。

[0161] 现在, 将在下面以如上所述获得非水电解质二次电池的情况作为实例, 描述根据该实施方式的负极的制造方法。

[0162] 根据该实施方式的负极的制造方法也能够应用于构成电池的正极。另外, 如上所述, 也能够根据目的适当选择材料及其用量等。在该实施方式中, 将描述使用石墨作为负极活性物质的主要成分的负极的制造实例。

[0163] 首先, 通过使用锤式研磨机、销式研磨机、球磨机、喷射式研磨机等来粉碎天然石墨, 从而获得最终为电池中活性物质层的主要成分的石墨颗粒。

[0164] 具体地, 在使用锤式研磨机的情况下, 例如, 优选以至少 20 分钟在 4000rpm 至 5000rpm 的转速下进行粉碎。顺便提及, 利用将石墨颗粒带入至空气流中的技术来期望地进行天然石墨的进料和石墨颗粒的出料。

[0165] 由此获得的石墨颗粒与作为粘结剂及增稠剂的聚偏二氟乙烯的 N-甲基吡咯烷酮分散体、苯乙烯丁二烯橡胶 (SBR) 以及羟丙基甲基纤维素按预定顺序分别以预定量进行混合,从而获得了在用作负极组合物的溶剂的 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 中包含这些成分的糊状混炼材料(浆料)。

[0166] 这里,利用这样一种方法来制备苯乙烯丁二烯橡胶的 N-甲基吡咯烷酮分散体,其中,将预定量的聚氧乙烯异十三烷基醚表面活性剂添加至可商购的水溶性分散液(JSR 的产品)中,并且在搅拌后,利用 N-甲基吡咯烷酮进行稀释,从而获得具有 N-甲基吡咯烷酮作为分散剂的分散体(SBR 改性的分散体)。通过这种方式,进行混炼材料的制备步骤。

[0167] 接下来,将所获得的混炼材料涂覆至用作片状(带状)负极集电体的实例的铜箔集电体。此后,例如,通过使用喷射干燥器在氮气或惰性气体中在 80°C 至 110°C 的温度下进行干燥焙烧处理,由此干燥该混炼材料,并焙烧以及铺展该粘结剂,从而获得在集电体上形成具有活性物质层的负极。如果需要,可以根据所期望的体积密度进行压制成型。通过这种方式,进行涂覆干燥、压延和热处理步骤。

[0168] [实施例]

[0169] 现在,将在下面示出的实施例中更详细地描述本发明,但是,本发明不限于这些实施例。

[0170] (实施例 1 至 35)

[0171] 根据下面的步骤来制造实施例中的非水电解质二次电池。

[0172] 首先,根据上述步骤制造负极。

[0173] 具体地,通过使用 N-甲基吡咯烷酮作为用于构成混炼材料的溶剂、聚偏二氟乙烯和苯乙烯丁二烯橡胶作为粘结剂、聚氧乙烯异十三烷基醚作为表面活性剂、以及羟丙基甲基纤维素作为增稠剂来制备各个 N-甲基吡咯烷酮分散体。此后,在预定步骤中,利用活性物质混炼该分散体,从而制备浆料。将浆料涂覆至金属箔芯构件,随后,通过干燥、压按以及热处理,获得负极板。顺便提及,在氮气气氛下在 180°C 下进行热处理。

[0174] 在实施例 1 至 35 中,如下表 1 所示,关于聚偏二氟乙烯和苯乙烯丁二烯橡胶的总量、它们存在的比率(含量)、作为增稠剂的羟丙基甲基纤维素的量、以及热处理的存在(在表中,通过“已进行”)表示)或没有(在表中,通过“-”表示)的条件发生改变。

[0175] 顺便提及,对于苯乙烯丁二烯橡胶,利用水溶性分散体的状态,并使用了预定的表面活性剂,从而将其改性成主要基于所使用的 N-甲基吡咯烷酮的分散体。

[0176] 所使用的聚氧化乙烯异十三烷基醚表面活性剂的量约为苯乙烯丁二烯橡胶量的约 1/20,并且该混合物在干燥后凝固;因此,表面活性剂的量被包括在苯乙烯丁二烯橡胶的量中。

[0177] 随后,将 0.5mol 的碳酸锂和 1mol 的碳酸钴混合,并且该混合物在 900°C 下在空气中焙烧 5 小时,得到 LiCoO_2 。由此获得的 LiCoO_2 被粉碎,以获得利用激光衍射法所测量的具有 15 μm 的 50% 累积粒径的 LiCoO_2 粉末。

[0178] 此后,将 91 重量份的通过混合 95 重量份的 LiCoO_2 粉末与 5 重量份的碳酸锂粉末而制备的混合物、6 重量份作为导电剂的石墨、以及 3 重量份作为粘结剂的聚偏二氟乙烯彼此混合,以制备分散在溶剂(N-甲基吡咯烷酮)中从而获得浆料(糊状材料)的正极组合物。

[0179] 将正极组合物浆料均匀涂覆至厚度为 20 μm 的带状铝箔的两侧,最终成为正极集电体。涂层随后被干燥并压制成型,从而制备片状正极。

[0180] 接下来,将由此制造的负极和正极与隔膜一起按照负极、隔膜、正极及隔膜的顺序进行堆叠,其中每个隔膜由厚度为 25 μm 的多微孔聚丙烯膜构成,并且所得的堆叠体被卷绕多次,从而制成外径测量为 18mm 的螺旋卷绕体。

[0181] 将螺旋卷绕体容纳在由镀镍的铁所构成的电池壳中,并且将绝缘板设置在螺旋卷绕体的上下端面上。由铝构成的正极引线从正极集电体引出,并且被焊接至电池盖。由镍构成的负极引线从负极集电体引出,并且被焊接至电池壳的底部。

[0182] 此后,利用通过将 LiPF_6 以 $1\text{mol}/\text{dm}^3$ 的浓度溶解在非水溶剂(例如,碳酸亚乙酯与碳酸二乙酯的等体积混合溶剂)中所制备的电解液组合物来填充其中容纳有卷绕体的电池壳,以利用电解液组合物浸渍正极和负极以及隔膜。

[0183] 此后,利用其上涂覆有沥青的绝缘密封垫圈插入至电池盖与电池壳之间,而将电池盖嵌塞至电池壳,从而固定具有电路断开功能的安全阀机构和 PTC 元件以及电池盖,以获得其一侧被气密地密封的电池。

[0184] 顺便提及,在实施例 1 中由此获得的各个电池根据在 JIS C8711 中所描述的 ICR18650 的测量具有 2350mAh 的电池容量。

[0185] < 性能的评价 >

[0186] 在如上实施例中所获得的非水电解质二次电池进行下面的评价。在下表 1 中给出了评价结果。

[0187] [结合力]

[0188] 通过 180 度(角)剥离测试来评价结合力。在表 1 中,“○”意味着没有发生剥离,而“×”意味着发生剥离。

[0189] [柔性(抗破坏性)]

[0190] 压按后的负极活性物质层通过使用溶剂被剥离,并且通过箔表面观察和 / 或拉伸试验来评价由于压按压力的累积所引起的集电体的未涂覆部分的破坏或破裂的水平。

[0191] [循环特性]

[0192] 通过在 20°C 下的循环试验(1C 充电,1C 放电)来评价作为电池特性之一的循环特性。

[0193] 对于实施例 1、5 和 7,由图 2 中所示的示图表示循环试验结果。

[0194]

表 1 (待 续) 羟丙基甲基纤维素

	固体存在比率 ⁽¹⁾ (wt.%)		PVdF/SBR 的存在比率	固体存在比率 ⁽¹⁾ (wt.%)	电极的热处理	组合物的体积密度 (g/cc)	评价			
	PVdF+SBR	PVdF					SBR	结合力	柔性 (抗破坏性)	循环
实施例 1	5.5	9	1	0	已进行	1.9	○	○	×	×
实施例 2	5.0	9	1	0	已进行	1.9	○	○	○	○
实施例 3	4.0	9	1	0	已进行	1.9	○	○	○	○
实施例 4	3.0	10	0	0	-	1.9	○	×	△	×
实施例 5	3.0	10	0	1	-	1.9	○	○	○	○
实施例 6	3.0	9.5	0.5	0	-	1.9	○	×	△	×
实施例 7	↓	↓	↓	1	已进行	1.9	○	○	○	○
实施例 8	↓	9	1	0	-	1.9	○	○	○	○
实施例 9	↓	9	1	0	已进行	1.9	○	○	○	○
实施例 10	↓	5	5	0	-	1.9	○	○	○	○
实施例 11	↓	5	5	1	已进行	1.9	○	○	○	○
实施例 12	↓	3	7	0	-	1.9	○	○	○	○
实施例 13	↓	2	8	0	-	1.9	○	○	○	○
实施例 14	↓	↓	↓	1	已进行	1.9	○	○	○	○
实施例 15	↓	1.5	8.5	0	-	1.9	×	○	△	×
实施例 16	↓	0	10	0	-	1.9	×	○	△	×
实施例 17	↓	0	10	1	-	1.9	○	○	○	○
实施例 18	2.0	10	0	0	-	1.9	○	×	△	×
实施例 19	2.0	10	0	1	-	1.9	○	○	○	○

[0195]

表 1 (续)

	固体存在比率 ⁽¹⁾ (wt.%)		PVdF/SBR 的存在比率		固体存在比率 ⁽¹⁾ (wt.%)	电极的热处理 180°C 下 N ₂ 中	组合物的 体积密度 (g/cc)	评价			
	PVdF+SBR	PVdF	PVdF	SBR				结合力	柔性 (抗破坏性)	循环	整体
实施例 20	2.0	9.5	0.5	0.5	0	-	1.9	○	×	△	×
实施例 21	↓	↓	↓	↓	1	已进行	1.9	○	○	○	○
实施例 22	↓	9	1	1	0	-	1.9	○	○	○	○
实施例 23	↓	9	1	1	0	已进行	1.9	○	○	○	○
实施例 24	2.0	0	10	10	0	-	1.9	○	×	△	×
实施例 25	↓	0	10	10	1	-	1.9	○	○	○	○
实施例 26	1.5	10	0	0	0	-	1.9	○	×	△	×
实施例 27	1.5	10	0	0	1	-	1.9	○	○	○	○
实施例 28	1.5	9.5	0.5	0.5	0	-	1.9	○	×	△	×
实施例 29	↓	↓	↓	↓	1	已进行	1.9	○	○	○	○
实施例 30	↓	9	1	1	0	-	1.9	○	○	○	○
实施例 31	↓	9	1	1	0	已进行	1.9	○	○	○	○
实施例 30	1.5	0	10	10	0	-	1.9	○	×	△	×
实施例 31	↓	0	10	10	1	-	1.9	○	○	○	○
实施例 32	1.0	9.5	0.5	0.5	0	-	1.9	×	×	△	×
实施例 33	↓	↓	↓	↓	1	已进行	1.9	×	△	○	×
实施例 34	↓	9	1	1	0	-	1.9	×	×	△	×
实施例 35	↓	9	1	1	0	已进行	1.9	×	×	○	×

注释—(1): 固体物质的存在比率, 基于 100 重量份的活性材料。

(2): 羟丙基甲基纤维素

[0196] 根据表 1 和图 2 中的结果, 可以看出, 基于 100 重量份的活性物质组合物, 作为粘结剂 (A) 的聚偏二氟乙烯与作为粘结剂 (B) 的苯乙烯丁二烯橡胶聚合物的总量的存在比率 (含量) 优选范围为 1.5 至 5 重量份。

[0197] 如果总量小于 1.5 重量份, 则由于组合物层的剥离, 充放电特性降低。如果总量大

于 5 重量份,则由于负极活性物质层的孔隙率的阻碍,充放电特性降低。

[0198] 另外,可以看出,作为粘结剂 (A) 的聚偏二氟乙烯或包含聚偏二氟乙烯作为主链的衍生物与作为粘合剂 (B) 苯乙烯丁二烯橡胶聚合物或包含苯乙烯丁二烯主链的衍生物的存在重量比率(混合比率)的范围优选为 9.5/0.5 至 2/8,更优选范围为 9/1 至 3/7。

[0199] 在苯乙烯丁二烯橡胶 (B) 的比例为 0.5 的情况下,如果混合物中存在作为增稠剂的纤维素 (E),则不会发生特殊的问题。但是,如果混合物中不存在作为增稠剂的纤维素 (E),则基于总粘结剂量的聚偏二氟乙烯的比例增大,使得负极活性物质层变硬,很可能导致由于压按压力的累积或组合物层的剥离而引起在集电体的未涂覆部分的破坏或破裂的问题。

[0200] 可以如下解释这种情况。虽然苯乙烯丁二烯橡胶 (B) 天然具有弹性,但是作为增稠剂的纤维素 (E) 也具有一定程度的弹性,使得可认为纤维素 (E) 的存在有利于负极活性物质层的良好柔性。

[0201] 另外,由于浆料在流变性方面及对于间歇涂覆操作的响应方面增强,所以涂覆表面的形状及涂覆起始端部和涂覆结束端部的形状得以改善;具体地,涂覆起始端部的凸起量被减小为现有技术中的 1/2。因此,在这种情况下,认为增加了对于由于压按压力的累积所引起的未涂覆部分电极的破坏或破裂的改善效果。

[0202] (参考例)

[0203] 通过使用各种表面活性剂,制备了多种负极组合物浆料,并且评价其涂覆材料形成性能(浆料形成性能)。此外,评价利用负极组合物浆料所获得的负极的剥离强度和拉伸强度,下表 2 中示出了结果。

[0204]

[表 2]

种类	表面活性剂	HLB	涂覆材料形成性能		剥离强度 ⁽¹⁾ (N/mm ²)	拉伸强度 ⁽²⁾ (N/mm ²)
			可能/不可能	状态 ⁽³⁾		
非离子型	聚氧化乙烯烷代苯基醚	5	Δ	Agg.	-	-
		10	○	No agg.	○(4)	13
		15	○	No agg.	○	16
非离子型	聚氧化烯烷基醚	5	Δ	Agg.	-	-
		10	○	No agg.	○	15
		15	○	No agg.	○	17
非离子型	聚氧化乙烯烯异构醚	5	Δ	Agg.	-	-
		10	○	No agg.	○	15
非离子型	聚氧化烯异十三烷基醚	5	Δ	Agg.	-	-
		10	○	No agg.	○	15
非离子型	聚氧化乙烯异十三烷基醚	5	Δ	Agg.	-	-
		10	○	No agg.	○	18
		15	○	No agg.	○	20
阴离子型	磷酸烷基醚	5	Δ	Agg.	-	-
		10	Δ	Agg.	-	-
阳离子型	烷基三甲基铵盐	5	Δ	Agg.	-	-
		10	Δ	Agg.	-	-
阳离子型	烷基苄基二甲基铵盐	5	Δ	Agg.	-	-
		10	Δ	Agg.	-	-

注释— (1): 在 Shimadzu AGS-H 上 100N 下测量。

(2): 在 Shimadzu AG-IH 上 500N 下测量。

(3): Agg. 一观察到聚集 (团聚); No agg. 一没有观察到聚集。

(4): ○ 表示不小于 10 N/mm² 的剥离强度。

[0205] 虽然已经在上面通过示出一些实施方式及其实施例描述了本发明,但是发明不限于所述实施方式或实施例,在本发明的范围内可以进行各种修改。

[0206] 例如,根据本发明实施方式的负极及其制造方法、以及非水电解质二次电池不限

应用于如上面的实施方式和实施例所示的所谓的卷绕型非水电解质二次电池,也可以应用于所谓的堆叠型电池,进一步地,应用于非水电解质为聚合物或凝胶形态的电池。

[0207] 因此,根据本发明的实施方式,能够实现具有高体积密度的负极、在诸如充放电特性、高速率特性、温度特性等的各种电池特性方面优异、确保抑制气体生成、并具有高可靠性的非水电解质锂二次电池。具体地,这样的电池被用于个人计算机、手机等方面。

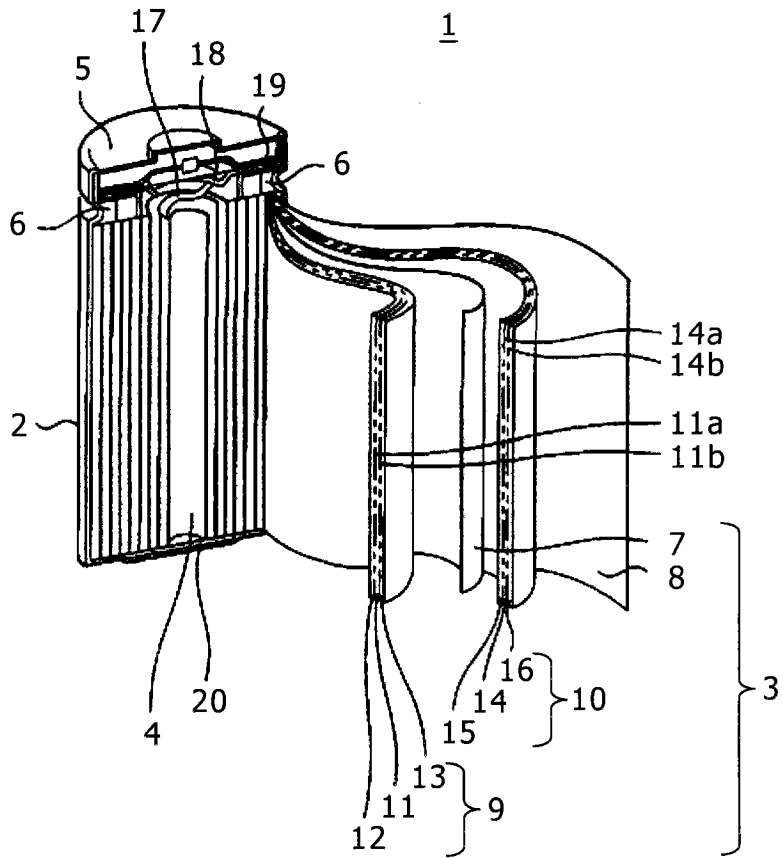


图 1A

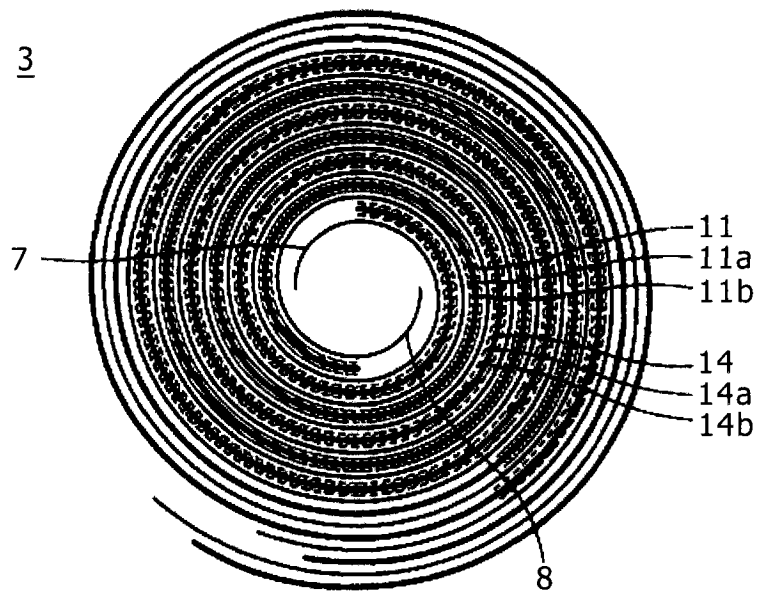


图 1B

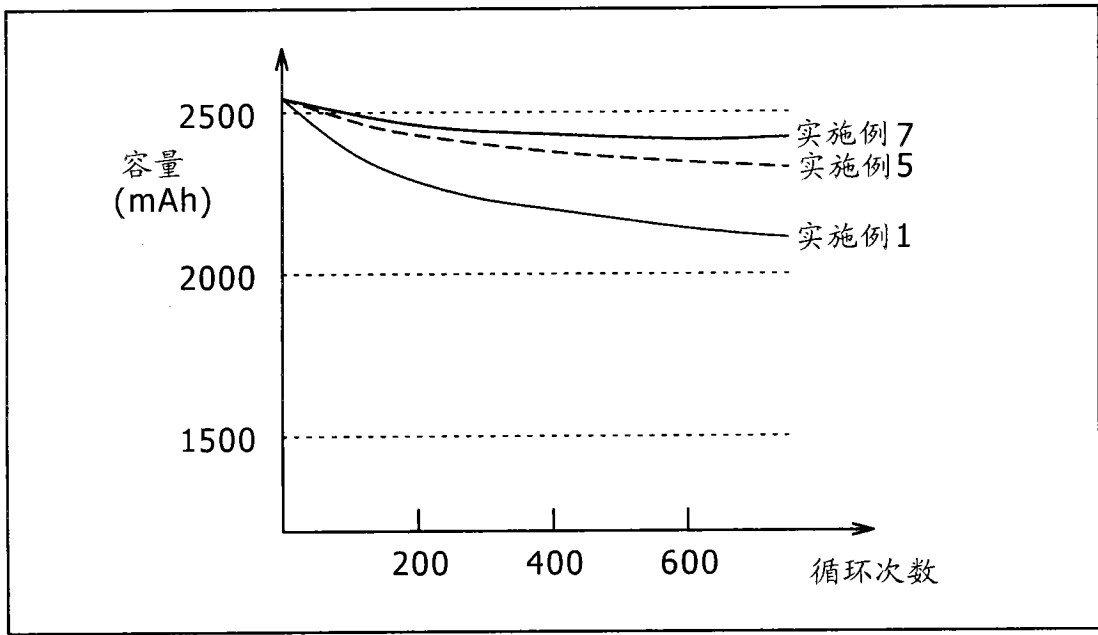


图 2